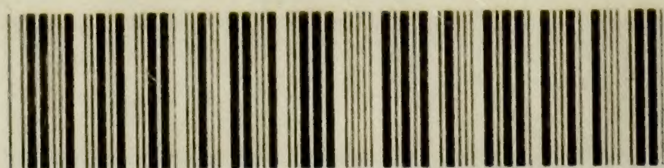

22102349455

DIE

GERICHTLICH-CHEMISCHE ERMITTELUNG

VON

GIFTEN

IN

NAHRUNGSMITTELN, LUFTGEMISCHEN, SPEISERESTEN, KÖRPERTHEILEN ETC.

VON

DR. GEORG DRAGENDORFF,

ORD. PROFESSOR DER PHARMACIE AN DER UNIVERSITÄT DORPAT.



MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

ZWEITE VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ST. PETERSBURG, 1876.

VERLAG DER KAISERLICHEN HOFBUCHHANDLUNG H. SCHMITZDORFF.

(KARL RÖTTGER.)



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorrede zur zweiten Auflage.

In vielen Staaten überträgt das Gesetz die Ausführung solcher chemischen Untersuchungen, welche zum Nachweise einer stattgehabten Vergiftung dienen sollen, den Apothekern oder besonderen Gerichtschemikern, die Verwerthung der von ihnen gewonnenen Resultate den medicinischen Behörden. Ich beabsichtigte, als ich vor 7 Jahren die erste Auflage des vorliegenden Werkes erscheinen liess, meinen Schülern — Pharmaceuten und Medicinern — einen Wegweiser für die Lösung der oben bezeichneten Forderungen zu bieten.

Als meine Aufgabe betrachtete ich es, die wichtigeren Methoden, welche die Wissenschaft gegenwärtig zur Abscheidung und Nachweisung eines Giftes besitzt, zusammenzustellen, ihre Vorzüge und Mängel, namentlich den Grad ihrer Zuverlässigkeit, so wie sie bei praktischem Gebrauche erkannt wurden, zu besprechen.

Principiell gegen jeden gesetzlichen Zwang hinsichtlich der Wege, welche zur Ermittelung eines Giftes eingeschlagen werden sollen, war ich weit davon entfernt, Schemata aufstellen zu wollen, denen der Expert blindlings folgen sollte. Es war und ist mir im Gegentheile darum zu thun, den Leser zum Prüfen der bezüglichen Fragen aufzufordern und ihm nur die Auswahl der Methode, die Verfolgung des gewählten Weges zu erleichtern.

Besonderes Gewicht habe ich darauf gelegt, dem chemischen Experten bei Ausnutzung seiner gewonnenen Resultate zu leiten, überhaupt anzudeuten, wie weit er dieselben verwerthen darf. Vielleicht, dass Mancher die Function, welche ich dem Chemiker einräume, zu eng begrenzt findet. Mir war es aber wichtig, ihn vor den Einwürfen und Angriffen sicher zu stellen, die eine geschickte Vertheidigung nur zu oft gegen das von ihm abgegebene Gutachten erhebt. Es scheint mir das, namentlich im augenblicklichen Zeitpunkte, bei den Veränderungen,

welche unsere Gerichtspflege erfahren hat, nicht überflüssig zu sein. Jede Competenzübertretung, welche sich der Chemiker zu Schulden kommen lässt, kann zum Angriffspunkte werden, von wo aus auch die berechtigten Schlüsse, die er gezogen hat, verdächtigt und in den Augen Derer, die schliesslich das Urtheil fällen sollen, entwerthet werden.

Da ich dieses zu praktischem Gebrauche bestimmte Buch vorzugsweise für Apotheker und Aerzte geschrieben habe, durfte ich die Grundbegriffe der Chemie und Toxicologie als bekannt voraussetzen. Ich habe absichtlich alle theoretischen Erörterungen vermieden. Ebenso durfte ich eine genügende Bekanntschaft mit den Grundsätzen und Manipulationen der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse erwarten. Es wurden deshalb weniger die Methoden berücksichtigt, die zur Erkennung eines rein vorliegenden Stoffes führen, als diejenigen, welche den Zweck haben, einen in kleiner Menge vorhandenen giftigen Stoff aus grossen Mengen fremder, namentlich organischer Gemische, abzuscheiden und seine Natur zu ermitteln. Ich habe mich bemüht, hier namentlich auf complicirtere Fälle einzugehen, besonders auf die Frage, wie mehrere neben einander vorhandene Gifte zu sondern sind.

Wenn in neuerer Zeit vom Verfasser einer chemischen Toxicologie ausgesprochen wurde, dass solche Fälle in der Praxis nicht vorkommen, so hat er damit nur seine Unkenntniss der einschlägigen Literatur bewiesen. Für mich ist der Gedanke maassgebend gewesen, dass complicirtere Fälle vorkommen können, dass man auf sie vorbereitet sein muss, dass man für sie nicht erst Methoden machen kann, wenn diese nöthig sind, sondern dass man sie im Voraus ersinnen soll. Es war und ist ferner meine Ansicht, dass unter den für forensische Untersuchungen benutzten Methoden immer diejenige den Vorzug verdient, welche ebensowohl ein vorhandenes Gift wie mehrere mit ihm gleichzeitig anwesende Gifte erkennen lässt. In dieser Ueberzeugung suchte ich nach einem Verfahren, welches möglichst viele Gifte abscheiden, dieselben dann aber auch von einander trennen lässt. Auch glaube ich, wie ich schon in meinen „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“ ausgesprochen habe, dass bei dem Fehlen charakteristischer Reactionen für einzelne Gifte oft der Weg, auf welchem sie gewonnen wurden, einen Ersatz für die fehlende Reaction bietet.

Diesen Theil meiner Arbeit betrachte ich selbst nur als Versuch. So unleugbar die Wichtigkeit einer derartigen Anleitung ist, so wenig kann zugestanden werden, dass die wissenschaftlichen Grundlagen zu einer solchen vollständig herbeigeschafft wären.

Die Wirkungsweise der einzelnen Gifte glaubte ich nicht unberücksichtigt lassen zu dürfen, war indessen weit davon entfernt, ein er-

schöpfendes Bild derselben geben zu wollen. In der Regel habe ich besonders diejenigen Symptome angedeutet, die auch nach dem Tode noch eine Zeit lang sichtbar bleiben. Etwas eingehender habe ich Umstände berührt, die über die Vertheilung des Giftes im Körper höherer Thiere ermittelt worden sind, die also eine Antwort auf die Frage gestatten, in welchem Körpertheile bei geschehener Vergiftung der Stoff angetroffen wird. Dass es bei Untersuchung Vergifteter nicht nur darauf ankommt, das Vorhandensein eines schädlichen Stoffes im Inhalte des Darmtractus darzuthun, sondern dass womöglich auch versucht werden muss, Resorption desselben schädlichen Stoffes oder seiner nächsten Zersetzungsprodukte nachzuweisen, darüber wird wohl augenblicklich kein Zweifel bestehen. Ausführlicher habe ich inzwischen, wenigstens für organische Gifte, diesen Gegenstand in meinen „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“ behandelt, die auch das Detail der Abscheidungsversuche und Empfindlichkeitsbestimmungen für diese und die Reactionen enthalten, über die ich hier nur kurz referiren kann.

Wir entbehren zur Erkennung einzelner Gifte bisher der charakteristischen chemischen Reactionen. Um sie als Das darzuthun, was sie sind, bedürfen wir physiologischer Experimente, die besser vom Mediciner, als vom Chemiker angestellt werden. Ich habe mich durch diesen Umstand von einer Besprechung solcher Gifte nicht abhalten lassen; haben wir doch auch für diese die Aufgabe, sie so weit zu isoliren, dass der Mediciner sie zu seinen Versuchen anwenden kann. Dagegen bin ich auf die Ausführung des physiologischen Experimentes nicht oder nur oberflächlich eingegangen.

Wenn ich in einer Einleitung die wichtigeren allgemeinen Gesichtspunkte, die für Anstellung gerichtlich-chemischer Untersuchungen gelten, kurz vorgeführt habe, so habe ich mich doch gescheut, diesen Abschnitt zu weit auszudehnen. Ebenso habe ich bei Besprechung der zur quantitativen Bestimmung eines Giftes dienenden Methoden mich auf das Nothwendigste beschränkt.

Dass ich in meinen Bestrebungen von der Mehrzahl der Fachgenossen nicht missverstanden wurde, das beweist mir die wohlwollende Beurtheilung, welche mein Buch in der Literatur gefunden und für welche ich bestens danke. Das beweist mir namentlich aber, dass diese zweite Auflage desselben nöthig wurde, nachdem bereits eine französische und russische Ausgabe erschienen sind.

Mir gab das Lust und Muth auf dem eingeschlagenen Wege weiter zu arbeiten und so kann ich wohl behaupten, dass ich in dieser zweiten Auflage nicht nur zahlreiche neue von mir gemachte Erfahrungen, namentlich die in meinen „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“ zu-

sammengestellten, verwerthet, sondern auch alle in den letzten Jahren von anderen Forschern aufgefundenen Thatsachen aus dem Gebiete der gerichtlichen Chemie ausgenutzt, kurz mich bemüht habe meinem Buche einen encyclopädischen Charakter zu geben.

Meine Absicht als leitenden Faden durch dieses Buch einen Gang der Analyse gehen zu lassen, welcher gestattet möglichst viele Gifte als anwesend oder abwesend darzuthun, hat eine fast radicale Umarbeitung zur Folge gehabt. Dass ich mir darin keine unnöthige Arbeit auferlegt habe, dessen glaube ich sicher zu sein, nachdem ich bei eigenen und den Arbeiten meiner Schüler gesehen, wie durch Befolgung meines Ganges der Untersuchung ein vorhandenes Gift in den allermeisten Fällen erkannt wurde.

Dorpat, den 18. August 1875.

Der Verfasser.

Inhalt.

Einleitung.

. Allgemeine Regeln für gerichtlich chemische Untersuchungen auf Gifte.

§. **1.** Gerichtlich chemische Untersuchungen auf Gifte werden in der ;egel von juristischen oder medicinischen Behörden angeordnet; sie haben en Zweck, durch Nachweis von Giften eine versuchte oder wirklich aus-eführte Vergiftung, die auch aus anderen Gründen nicht unwahrscheinlich t, darthun zu helfen. Da sowohl dem Arzte als dem Juristen meistens iejenige Kenntniss und Geschicklichkeit abgeht, welche zur Anstellung olcher Untersuchungen nothwendig sind, werden dieselben entweder eigens azu angestellten Gerichtschemikern, oder sonstigen Sachverständigen Chemikern, Apothekern) übertragen.

Der Geschäftsgang bei einer solchen Untersuchung ist in den einzelnen taaten nicht ganz gleich. In der Regel werden die verschiedenen Objecte em Sachverständigen vom Richter direkt oder unter Vermittlung medici-ischer Behörden zugestellt mit der Weisung, dieselben auf Gifte zu prüfen nd über das Resultat der Prüfung zu berichten.

§. **2.** Als Objecte gerichtlich chemischer Untersuchungen kommen n den meisten Fällen vor: Speisen und Getränke, Erbrochenes, feste und lüssige Excremente, Magen, Darm und ihr Inhalt, sowie einzelne andere)rgane wie Leber, Milz, Blut, endlich noch medicamentöse Stoffe, Chemi-alien, Luftgemische etc.

§. **3.** Alle für die Untersuchung bestimmten Gegenstände müssen em Experten gesondert, in passenden Glas- oder Porzellan-Gefässen[1]) gut erschlossen, versiegelt und signirt, zugestellt werden. Ihre Uebergabe an len chemischen Experten sollte möglichst bald stattfinden und es sollte lafür Sorge getragen werden, dass sie bis zur Untersuchung an einem ühlen Orte aufbewahrt würden. Darm und Magen müssen, um das Heraustreten des Inhaltes zu hindern, unterbunden werden.

Die Gewohnheit einzelner Gerichtsärzte, zu untersuchende Körpertheile

---

[1]) Thongefässe dürften nur dann angewendet werden, wenn man sich über-eugt hat, dass ihre Glasur keine schädlichen Stoffe (Blei etc.) enthalte. Man üte sich auch, dass nicht Stücken des Siegels in das Object gelangen.

durch Uebergiessen mit Alkohol zu conserviren, ist in den meisten Fällen nicht statthaft, einerseits, weil die Möglichkeit einer Vergiftung mit Alkohol selbst ins Auge gefasst werden muss, andererseits weil die Nachweisung einzelner Gifte (Phosphor) durch die Gegenwart des Weingeistes erschwert wird. Jedenfalls sollte etwas derartiges nur dann vorgenommen werden, wenn bei der Section der chemische Expert zugegen gewesen[1]) und sich derselbe durch sogleich angestellte Vorversuche überzeugt hat, dass die Substanzen, bei denen Gegenwart von Weingeist Störungen der Analyse veranlassen könnte, nicht zugegen sind. Chlorkalk, Chlorwasser, Eisenvitriol, Phenylsäure und ähnlich stark wirkende Agentien, die man hie und da benutzt hat, um übelriechende Fäulnissprodukte zu zerstören, dürfen nie in das für gerichtlich chemische Untersuchung bestimmte Object gebracht werden.

Ist der zu prüfende Stoff Erbrochenes oder Excrement, so ist genaue Mittheilung zu machen, wie sie gesammelt worden, damit, wenn ein Gift gefunden wird, entschieden werden kann, ob es auch in der That diesen Massen eigenthümlich war, oder erst später zufällig in sie gelangte.

§. 4. Die Untersuchung wird in einzelnen Ländern vom Sachverständigen allein, in andern in Gegenwart von Zeugen (Mitgliedern der medicinischen Behörden) ausgeführt[2]). Mit der Ausführung der Prüfung ist unverzüglich zu beginnen. Der Expert ist dafür verantwortlich, dass, so lange das Untersuchungsobject in seinen Händen ist, in dasselbe keine fremden Stoffe gelangen. Er hat es unter sicherem Verschluss zu halten, muss Unbefugten den Zutritt zu seinen Arbeitsräumen versagen und darf in diesen während der Dauer der Untersuchung keine Arbeiten mit anderen giftigen Stoffen vornehmen. Er hat sich endlich zu hüten, dass nicht durch seine Kleider Verschleppung eines fremden Gegenstandes in das Object geschehe. Ueber die Ausführung hat der Expert ein genaues Protokoll abzufassen und mit Angabe der Resultate seiner Untersuchung später derjenigen Behörde einzureichen, von der ihm der Auftrag zugegangen. Das Protokoll muss der Behörde Sicherheit darüber gewähren, dass die Objecte unversehrt in die Hände des Experten gelangt sind. Es muss ferner durchaus einen vollständigen Ueberblick über den Gang der Untersuchung gestatten, es muss so abgefasst sein, dass der sachverständige

---

[1]) Was gewiss nicht selten von Vortheil wäre.

[2]) Von vielen Seiten ist eine solche Präsenz als überflüssig oder gar störend bezeichnet worden. Ich kann letztere Ansicht nicht theilen. Es mag die Anwesenheit eines Fremden für den Chemiker hie und da störend werden und es mögen auch die Kosten, welche einzelnen Staaten aus dieser Bestimmung erwachsen, nicht unbedeutend sein, aber es hat auf der andern Seite auch wieder sein Gutes, wenn man verlangt, dass noch eine zweite Person die Erscheinungen gesehen, auf welche sich die Aussagen des chemischen Experten stützen. Des Arztes Anwesenheit wird endlich durch den Umstand verlangt werden, dass zur Erkennung mancher Gifte unsere chemischen Hülfsmittel nicht ausreichen, sondern dass wir zu derselben physiologische Experimente nothwendig haben, die, strenge genommen, nicht vom Chemiker verlangt werden können.

Leser selbst zu denjenigen Schlussfolgerungen gedrängt wird, die der Expert gezogen. Dabei muss der Beweis, dass ein oder mehrere Gifte vorhanden, ebenso klar vorliegen, als derjenige, dass nur die gefundenen Gifte und keine anderen zugleich anwesend. Ist es endlich nicht möglich gewesen, ein Gift zu finden, so soll auch der Leser die Ueberzeugung gewinnen, dass kein solches nachweisbar sein konnte.

§. 5. Da es darauf ankommt, der Oberbehörde und auch dem Richter die gefundenen Resultate möglichst wahrscheinlich zu machen, so ist es wünschenswerth (und in einigen Ländern gesetzlich bestimmt), dass der Expert mit seinem Protokoll Proben des gefundenen Giftes (sogenannte Corpora delicti) vorlege. Die Form dieser muss so gewählt sein, dass wo möglich auch der Laie sie als das erkennen kann, wofür man sie ausgiebt.

§. 6. In einigen Staaten schreibt das Gesetz eine Superrevision des vom Experten mitgetheilten Resultates vor. Meistens beschränkt sich dieselbe auf eine in der medicinischen Oberbehörde vorgenommene Durchsicht des Protokolls und Prüfung der eingelieferten Corpora delicti. Dieselbe kann aber auch in eine völlig neue Prüfung des fraglichen Gegenstandes verwandelt werden. Um diese zu ermöglichen, ist es in manchen Ländern gesetzlich, bei der ersten Untersuchung nur einen Theil (die Hälfte) des fraglichen Gegenstandes zu verbrauchen, den andern aber sorgfältig aufzubewahren, bis die Bestätigung der ersten Analyse eingetroffen. Man hat zunächst vor der Theilung das Gesammtgewicht zu bestimmen; dasselbe muss im Protokoll angemerkt werden. Die Theilung geschieht, nachdem man in dem Objecte möglichst gleichmässige Mischung herbeigeführt hat. Enthält das übergebene Object feste Bestandtheile, so sind diese zunächst in kleine Stücke zu zerschneiden, dann unter einander und eventuell mit den vorhandenen flüssigen Stoffen zu mischen, dann die Mischung zu theilen. Falls bei der Untersuchung leicht zersetzliche Stoffe aufgefunden sind, wie z. B. die meisten organischen Gifte, so hat der Expert dafür Sorge zu tragen, dass in der für die Controlleuntersuchung reservirten Hälfte eine Zersetzung möglichst verhindert werde. Es wird dies je nach der Natur des Giftes entweder durch Zusatz eines unschädlichen antiseptischen Mittels (Alkohol) oder durch vollständiges Austrocknen zu erreichen sein. Sind flüchtige Gifte aufgefunden (Blausäure, Phosphor, Alkohol etc.), so muss die für die Superrevision bestimmte Substanz der Destillation unterworfen, das Destillat in eine Glasröhre eingeschmolzen und diese sowie der eingetrocknete Destillationsrückstand gesondert aufbewahrt werden.

§. 7. Bei Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange bemüht man sich, das Gift im Körper oder seinen Excreten aufzufinden; man wird dazu in den meisten Fällen wenigstens folgende Körpertheile anwenden: a. Magen und Mageninhalt, b. Darm und sein Inhalt, c. Leber mit der Galle, Milz, Pancreas, d. Blut. Sollte die Harnblase gefüllt sein, so wäre deren Inhalt ebenfalls gesondert einzusenden.

In einzelnen Fällen mag es wünschenswerth sein, auch noch andere

Körpertheile: Nieren, Hirn etc. zu analysiren. Häufig kommen noch Speisereste, Erbrochenes, Faeces u. dergl. hinzu.

§. **8.** Nicht selten kommen Untersuchungen vor von Leichen, die bereits eine Zeit lang beerdigt oder durch Fäulniss stark verändert sind. Wenn wir es uns vorbehalten müssen, bei Besprechung der einzelnen Gifte auf die Frage einzugehen, wie lange sie in einer Leiche nachweisbar bleiben, so mag hier nur im Allgemeinen als Grundsatz aufgestellt werden, dass bei weit vorgeschrittener Fäulniss, namentlich wenn bereits in einzelnen Theilen des Tractus intestinalis Erweichungen des Gewebes eingetreten, sich meistens nur noch eine Untersuchung auf unorganische und einige sehr widerstandsfähige organische Gifte wie Cantharidin, Strychnin etc. verlohnen wird. Niemals darf aber bei solchen Gelegenheiten unterlassen werden, gleichzeitig gesonderte Proben der unter dem Sarg gelegenen Erde und Proben der dasselbe bedeckenden Erdschicht der Prüfung zu unterwerfen.

§. **9.** Werden bei einer Vergiftungsuntersuchung mehrere verschiedene Gegenstände (z. B. Speisen, Erbrochenes, Körpertheile, Excremente etc.) übergeben, so ist es eine fast allseitig anerkannte Regel, jeden gesondert der Untersuchung zu unterwerfen. Es soll nicht allein ermittelt werden, ob ein Gift gereicht, sondern ob es auch wirklich in den Körper gelangt und resorbirt worden. Auch die Frage, in welcher Mischung ein Gift dem Körper zugeführt worden, ist von Wichtigkeit. Natürlich hat man z. B. bei der Untersuchung von Excrementen etc. nur auf die Gifte Rücksicht zu nehmen, die selbst oder deren nächste charakteristische Zersetzungsprodukte mit diesen Excreten aus dem Körper abgeschieden werden. Ebenso hat man bei Untersuchung der einzelnen Körpertheile (Magen, Darm, Leber, Blut etc.) auch wiederum nur auf die Stoffe zu fahnden, die in ihnen vorhanden sein können. Nur dann sollte man die einzelnen übergebenen Substanzen gemeinschaftlich untersuchen, wenn ein so kleines Minimum des Giftes erwartet werden kann, dass seine sichere Nachweisung nur durch Verwendung alles disponiblen Materials zu einem einzigen Versuche möglich wird. In einem solchen Falle dürfte man sogar auch die zweite, für die Superuntersuchung bestimmte, Quantität ganz oder theilweise verarbeiten, müsste indessen dann im Protokoll die Nothwendigkeit dieser Maassregel genügend motiviren.

§. **10.** Es ist gewiss nachahmungswerth, wenn in einzelnen Ländern das Gesetz verlangt, dass dem Chemiker die für den ihm vorliegenden Fall vorhandenen Acten zur Einsicht mitgetheilt werden. Sehr häufig sind die Wirkungen eines Giftes so eigenthümlich, dass man aus den beobachteten Symptomen mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Natur des angewendeten Giftes schliessen kann. Wird eine chemische Untersuchung in Folge eines Gerüchtes oder von gravirenden Zeugenaussagen angeordnet, so wird in nicht seltenen Fällen durch diese auch zu gleicher Zeit das Gift angedeutet, mit dessen Hülfe ein Mord versucht oder ausgeführt worden.

Man muss wohl zugeben, das Gerüchte, Zeugenaussagen unwissender Leute oft ein unrichtiges Gift namhaft machen können, dass der Arzt sich irren könne, dass es für den Ausfall der chemischen Untersuchung schädlich sei, das Urtheil des Experten zu präoccupiren. Indessen der wirklich zuverlässige Expert wird stets auch den Fall, dass er falsch berichtet worden, im Auge behalten. Nothwendig ist endlich, dass dem Experten diejenigen Arzneimittel angezeigt werden, welche ein muthmasslich Vergifteter vor dem Tode erhalten hat.

§. **11.** Die Fragen, welche dem Experten bei einer gerichtlich chemischen Analyse vorgelegt werden, sollten möglichst präcise formulirt werden und es sollte dabei von Anfang an nicht ausser Acht gelassen werden, was überhaupt auf chemischem Wege, bei dem Standpunkt, auf dem die Wissenschaft jetzt steht, nachgewiesen werden kann.

Für eine grosse Menge von Giften dürfen wir behaupten, dass unsere chemischen Hülfsmittel gestatten, sie selbst in sehr geringer Menge und in sehr complicirten Mischungen nachzuweisen. Nur auf diese gerichtete Fragen kann der Expert zur Beantwortung übernehmen. Der positive Ausfall einer Untersuchung auf diese ist unantastbar, der negative schliesst, da die Empfindlichkeit der chemischen Reaction keine unbegrenzte ist, die Möglichkeit nicht aus, dass Spuren des vermutheten Giftes anwesend sind. Da wir ferner für manche Gifte überhaupt noch keine chemische Nachweisungsmethode kennen, ja von manchen derselben nicht einmal der chemische Charakter festgestellt werden konnte, so ist es klar, dass wir bei keiner gerichtlich chemischen Untersuchung zu behaupten vermögen, das Object sei frei von Giften oder schädlichen Stoffen. Das Resumé einer chemischen Prüfung auf Gifte heisst entweder, dies oder jenes Gift ist vorhanden, oder, es ist kein Gift nachweisbar.

Der Chemiker kann für viele Gifte die Menge feststellen, in der sie im Untersuchungsobjecte vorliegen. Er kann insofern die Lösung der Frage, ob das gefundene Gift wirklich den Tod herbeigeführt hat, oder den Tod eines Individuums hätte herbeiführen können, unterstützen. Die letzte Entscheidung dieser Frage muss er unbedingt dem Arzte überlassen.

Da der Chemiker nicht allein im Inhalte des Darmtractus, sondern auch in den sogenannten zweiten Wegen das Vorhandensein gewisser Gifte nachweisen, da seine Untersuchung verschiedene Gifte in demselben Objecte darthun kann, so kann er einen Beitrag zur Lösung der wichtigen Frage liefern, ob der Tod eines Individuums wirklich durch das erwartete Gift bedingt war oder nicht. Auch hier bleibt der letzte Entscheid dem Arzte vorbehalten. Nur im Hinblick darauf, dass er geschehene Resorption eines Giftes beweisen kann, vermag er einen Beitrag zur Lösung der Frage, wie lange ein Gift im Körper vorhanden gewesen, bis der Tod erfolgt war, zu geben.

Der Chemiker kann ferner aus der von ihm beobachteten Vertheilung

des Giftes auf die einzelnen Organe sich Rückschlüsse über die Art erlauben, in welcher dasselbe dem Körper einverleibt wurde. Es wird ihm mitunter gelingen nachzuweisen, dass ein tödtlich wirkender Stoff durch Subcutaninjection, oder Einspritzung in eine Vene, oder als Clysma beigebracht wurde.[1]

Die Frage, ob das Gift, welches aufgefunden worden, nicht etwa zufällig in den Untersuchungsgegenstand gelangte, kann der chemische Expert nur in einzelnen Fällen beantworten, auf die wir später eingehen wollen (exhumirte Leichen etc.) Auf die Frage, ob das Gift dem Objecte in böswilliger Absicht beigemischt worden, vermag er nur selten sich einzulassen, und zwar wenn die Beimischung in so plumper Weise ausgeführt worden, dass das Gift gar nicht an die rechte Stelle gelangte.

§. **12.** Ueber die Bedeutung, die im Sinne des Richters bei hieher gehörigen Untersuchungen dem Ausfall einer chemischen Analyse beigelegt werden kann, sind kaum allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen. Die Antwort wird für die verschiedenen Gifte nicht gleich ausfallen. Ich muss mir ein näheres Eingehen auf diesen wichtigen Gegenstand für den speciellen Theil vorbehalten. Hier mögen folgende allgemeine Sätze Platz finden:

1) Eine chemische Untersuchung auf Gifte wird stets nöthig sein, wenn unter verdächtigen Umständen Erkrankung oder Tod eintritt, ohne dass auf eine anderweitige Ursache derselben aus den etwa beobachteten Symptomen oder dem Resultat einer eventuell vorgenommenen Obduction geschlossen werden kann. Ebenso wird sie verlangt werden müssen, in complicirten Fällen, wo dem Richter die zunächst vermuthete Erkrankungs- oder Todesursache nicht die wahre oder einzig mögliche zu sein scheint.

2) Eine chemische Untersuchung wird ferner nöthig sein, wenn im Allgemeinen eine Vergiftung angenommen werden kann, sei es aus zufälligen Nebenumständen oder beobachteten Symptomen, falls irgend ein Zweifel über die Beschaffenheit des benutzten Giftes oder auch darüber bleibt, ob nur ein oder mehrere Gifte jene Symptome hätten herbeiführen, oder ob die letzteren auch durch andere Umstände hätte veranlasst werden können. Die Fälle, wo mit aller Sicherheit aus beobachteten Krankheitssymptomen und den pathologischen Veränderungen, die diese begleiten oder bedingen, auf die Natur des Giftes geschlossen werden kann, sind äusserst selten. Wir können geradezu behaupten, dass heutzutage selten eine Vergiftung vorkommt, bei der man nicht Ursache hätte, chemische Versuche zur Nachweisung des Giftes anzustellen.

3) Wir dürfen nicht zugeben, dass, wenn sonstige Gründe zur Annahme geschehener Vergiftung hindrängen, der negative Ausfall der chemischen Untersuchung dieselben immer vernichte. Die Gründe hierfür sind theils schon früher angedeutet, theils sind sie darin zu suchen, dass der Verlauf der Intoxication bei einzelnen Giften ein ziemlich langsamer ist, so dass das Gift, wenn die Untersuchung angestellt wird, nicht mehr

im Körper anwesend zu sein braucht[1]). Ferner sind manche Gifte so leicht zersetzlich, dass sie, noch ehe ihre Wirkung zu Ende ist, bereits zerstört werden, oder doch bald nachher völlig vernichtet sind.

4) Der negative Ausfall chemischer Untersuchungen kann nur selten eine Entlastung vom vorhandenen Verdachte der Vergiftung bewirken. Möglich wäre dieselbe bei einem Gifte, welches schnell tödtlich wirkt, bevor es aus dem Körper entfernt sein konnte, für welches ferner sehr genaue chemische Nachweisungsmethoden vorliegen und welches endlich den zersetzenden Einflüssen des lebenden Körpers und den Fäulnissprocessen in und ausserhalb einer Leiche einen bedeutenden Widerstand entgegenstellen kann (Strychnin), falls es nicht gelingt, in irgend einem Theile des Körpers das Gift nachzuweisen.

5) Eine quantitative chemische Untersuchung muss unbedingt da verlangt werden, wo das beobachtete Gift oder seine nächsten Zersetzungsproducte zu den normalen Bestandtheilen des Untersuchungsobjectes gezählt werden können, oder wo doch die Vermuthung nicht abgewiesen werden kann, dass kleine Mengen dieses Giftes, die an sich keine oder geringere üble Folgen zu bedingen vermochten, auch zufällig in das Object gelangen könnten[2]). Die Zuverlässigkeit des so erlangten Resultates ist aber immer keine unbedingte. Wir können nicht erwarten, alles einem lebenden Körper zugeführte Gift nach dem tödtlichen Ausgange der Vergiftung wiederzugewinnen. Wir können auch die Vertheilung, welche die meisten Gifte im Körper erfahren, nicht genau berechnen. Nur dann ist ein erwünschter Ausfall zu erwarten, wenn, was in der Praxis allerdings meistens geschieht, weit mehr eines Giftes gereicht oder genommen worden, als zur Tödtung nothwendig ist.

6) Wenn man in einem Speiserest, den ein Erkrankter zurückgelassen, Gift nachweisen kann, dessen bekannte Wirkungsweise nicht vollkommen die Art der Erkrankung erklären kann, so ist, falls der Tod nicht erfolgt, die Vergiftung eigentlich nur dann erwiesen, wenn man das Gift oder seine nächsten nur für dasselbe charakteristischen Zersetzungsproducte im Blute oder in den Excreten des Körpers, namentlich im Harne nachweisen kann. Dasselbe gilt, wenn bei der Untersuchung von Erbrochenem[3]) ein

---

[1]) In Betreff dieses Gegenstandes hat uns Buchner (vergl. N. Repert f. Pharm. Bd. 17, 1868, p. 272) einen sehr lehrreichen Fall vorgeführt, in welchem das den Tod bedingende Quecksilberchlorid im Darmtractus der Leiche nicht mehr anzutreffen war.

[2]) Auch hier will ich auf ein Beispiel hinweisen, welches Fresenius (vergl. Ztschr. f. anal. Chemie Bd. 6, 1867, p. 195) mittheilt. Es handelte sich um die Frage, ob kleine Mengen in einer Kindesleiche aufgefundenen Arsens durch den Ockeranstrich eines Sargdeckelbruchstücks veranlasst worden, welches letztere, durch Fäulniss erweicht, eingestürzt war und sich den Leichenresten beigemengt hatte. Die Antwort lautete bejahend.

[3]) Leider ist das Erbrechen gerade meistens das erste Anzeichen, welches für Vergiftung spricht und sehr oft wird dabei nicht daran gedacht, ein wie wichtiges Indicium hier gewonnen werden kann. War das Gefäss, in dem man die erbrochenen Substanzen aufgefangen, unrein, oder musste man letztere vom

solches Gift gefunden worden. Wenn man im Inhalte des Darmtractus einer Leiche ein solches Gift findet, so ist auch hier die geschehene Vergiftung als Todesursache nur dann erkannt, wenn man darzuthun vermag, dass das Gift resorbirt worden.

§ **13.** Leider liegen uns bei gerichtlich chemischen Untersuchungen die Stoffe, auf welche wir unsere Aufmerksamkeit zu richten haben, nur selten im isolirten Zustande vor. In der Mehrzahl der Fälle sollen wir dieselben in mehr oder minder complicirten Gemengen oder Verbindungen aufsuchen. In diesen ist der directe Nachweis eines bestimmten Giftes schon deshalb nicht thunlich, weil durch die begleitenden Stoffe die Reactionen desselben entweder völlig verhindert oder doch so bedeutend modificirt werden, dass eine sichere Erkennung und eine bestimmt formulirte Aussage über Vorhandensein oder Fehlen des Giftes unmöglich ist.

Dem Nachweis, dass ein Gift und was für ein Gift in einer zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, muss aus letzterem Grunde eine mehr oder minder weitgehende Metamorphose der zu untersuchenden Substanzen vorangeschickt werden, welche den Zweck hat, fremde, nicht giftige Bestandtheile des Objectes entweder völlig zu zerstören, fortzuschaffen, oder für die anzustellenden analytischen Versuche unschädlich zu machen. In manchen Fällen können wir uns auch damit begnügen, den giftigen Stoff für sich abzuscheiden, ohne die übrigen ihn begleitenden Gemengtheile wesentlich zu alteriren (Phosphor, Blausäure).

§ **14.** Bei Auswahl der für die gerichtlich chemische Analyse zu empfehlenden Abscheidungsmethoden der Gifte sind folgende allgemeine Regeln zu berücksichtigen:

a. Wenn dem Gerichts-Chemiker eine hierher gehörige Untersuchung übertragen wird, so wird nur verhältnissmässig selten die Frage ausgesprochen, ob ein bestimmtes, namhaft gemachtes Gift vorhanden. Ist dies geschehen, so wird man natürlich zunächst auf das fragliche Gift prüfen und ebenso auch das Recht haben, einen bedeutenden Theil des vorhandenen Materials zu seiner Ermittelung zu verbrauchen. Selten wird aber der Chemiker sich damit begnügen können, auf die ihm angedeuteten Stoffe zu reagiren und die gestellte Frage mit Ja oder Nein zu antworten. Es ist eben nicht allein Pflicht nachzuweisen, ob ein Gift vorhanden, sondern es muss im Interesse der gerichtlichen Verfolgung eines Verbrechens oder zur Klärung eines Unglücksfalles wünschenswerth erscheinen, dass er ferner constatire, ob ausser dem erwarteten Gifte noch andere schädliche Substanzen zugegen sind.

Boden auflesen, so kann man oft das gewonnene positive Resultat einer Untersuchung auf Gifte nicht ausnutzen. Allenfalls dann könnte dasselbe einigen Werth erlangen, wenn man später auch das Vorhandensein desselben Giftes im Körper auf anderem Wege darzuthun vermag insofern als es wahrscheinlich machen kann, dass zu der Zeit, als das Erbrechen stattfand, bereits das Gift im Körper gewesen.

b. Wir besitzen vorläufig keinen Weg, um durch ein und dieselbe Manipulation ermitteln zu können, ob überhaupt ein Gift vorhanden. Dagegen werden wir sehen, dass es gewisse Gruppen von Giften giebt, bei denen wir durch dieselbe Operation zu erfahren vermögen, ob ein Repräsentant der betreffenden Gruppe anwesend. Die erste Folgerung, die sich uns angesichts dieser Thatsachen aufdrängen muss, ist die, dass bei der Auswahl der Abscheidungs- und Trennungsmethoden diejenige den Vorzug verdient, welche gestattet, eine möglichst grosse Anzahl von chemisch ähnlichen Giften auf einmal in eine solche Form zu bringen, dass sie durch die gewöhnlichen analytischen Hülfsmittel constatirt werden können und dass stets diejenige Reaction die meist erwünschte sein musss, welche An- oder Abwesenheit möglichst vieler verschiedener schädlicher Stoffe wahrscheinlich machen kann. Wenn wir bei den meisten metallischen Giften finden, dass ihre Reactionen durch organische Stoffe beeinträchtigt oder verhindert werden, so würde diejenige Abscheidungsmethode die beste sein, durch die wir alle solche Gemenge in einen Zustand zu bringen vermögen, welcher directe Prüfung auf die einzelnen dieser Metalle gestattet. Und wenn uns z. B. der Schwefelwasserstoff erlaubt, durch charakteristische Niederschläge, welche er mit den meisten metallischen Giften giebt, Anwesenheit irgend eines derselben zu beweisen, so ist es klar, dass wir ihn zunächst andern Reagentien vorziehen, die uns nur die Gegenwart eines oder weniger dieser Metalle andeuten können.

c. Es muss wünschenswerth erscheinen, bei Abscheidung und Nachweisung eines Giftes möglichst wenig den ganzen Complex des Objectes zu alteriren. Sehr bald werden wir sehen, dass die für Ausscheidung metallischer Gifte gebräuchlichen Methoden auf Zerstörung der beigemengten organischen Stoffe abzielen. Bei dieser Gelegenheit werden wir selbstverständlich auch vorhandene organische Gifte vernichten. Letzterer Umstand muss entschieden als ein Nachtheil der Methode bezeichnet werden, der sich allerdings augenblicklich nicht vermeiden lässt, uns aber veranlassen muss, nach neuen Methoden zu suchen, die den Uebelstand umgeben. Das Ideal für die gerichtliche Chemie ist, Methoden zu finden, die uns gestatten, aus Gemengen verschiedener Stoffe durch ein und dieselbe Operation möglichst viel Gifte abzutrennen und dabei die sonstig vorhandenen Stoffe soweit unversehrt zu lassen, dass das Material noch auf andere Gifte untersucht werden kann.

d. Sicher muss es für den Richter auch von der grössten Wichtigkeit sein, zu erfahren, in welcher Form ein Gift in ein dem Chemiker vorgelegtes Object gelangte. Wenn die Untersuchung auf metallische Gifte Gegenwart von Quecksilber ergeben hat, wird z. B. die weitere Frage entstehen, in welcher Verbindungsform war es, als es in das Untersuchungsobject gelangte? Ist es als wenig gefährlicher Calomel,

oder als stark giftiges Sublimat, ist es als fast unschädlicher Zinnober, oder als in doppelter Beziehung schädliches Quecksilberchromat oder als Cyanquecksilber angewendet worden? Bei Benutzung der gewöhnlich gebräuchlichen Abscheidungsmethoden des Quecksilbers würde z. B. Cyan verloren sein. Wunsch muss hier bleiben, eine Methode zu gewinnen, die uns gestattet, das Cyanquecksilber als solches wieder abzuscheiden. Selbstverständlich kann solch eine Aufgabe absolut nie gelöst werden, da ja eben meistens der zu suchende Stoff in Gemengen mit anderen vorliegt, die selbst oder deren Zersetzungsprodukte in vielen Fällen die Integrität der ursprünglich angewendeten Substanz mehr oder minder tief erschüttern.

e. Aus dem Gesagten geht ferner schon zum Theil hervor, wie wünschenswerth es ist, das uns übergebene Material so einzutheilen, dass auf möglichst viele Klassen von Giften untersucht werden kann. Sollte keine Vermuthung über die Beschaffenheit des zu erwartenden Giftes vorliegen, so könnte man das zur Verfügung stehende Material[1]) folgendermaassen eintheilen. Man nimmt:

1) Zur Untersuchung auf flüchtige indifferente Gifte (Alkohol, Chloroform, Nitrobenzin, ätherische Oele etc.), Jod, Chlor, Cyanverbindungen und auf Phosphor:
   a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
   b. vom Darme, Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
   c. von der Leber, Milz, dem Hirne etc. ein Fünftel,
   d. vom Blute und Harne ein Fünftel.
2) Zur Untersuchung auf Alkaloide, Ammoniak und Ammoniakderivate (Anilin etc.), Cantharidin, Pikrotoxin:
   a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem, Speiseresten ein Fünftel,
   b. vom Darme und Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
   c. von der Leber, Milz, vom Hirne etc. ein Fünftel,
   d. von Blut und Harn ein Fünftel.
3) Zur Untersuchung auf Gifte aus der Zahl der schweren und leichten Metalle [alkalische Laugen etc.[2])]:
   a. vom Magen[3]), Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
   b. vom Darme, Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
   c. von der Leber, Milz, Pancreas, sowie vom Hirne, den Lungen,

---

[1]) Das heisst die Substanz, welche übrig bleibt, nachdem das zur Controlle-Untersuchung und für die Vorversuche bestimmte Quantum abgenommen worden.

[2]) Auf letztere ist nur zu untersuchen, wenn nach den Vorproben (siehe diese) ihre Gegenwart wahrscheinlich wurde.

[3]) Man sollte niemals den Magen- oder Darminhalt ohne die Wandungen der Organe untersuchen, selbst nicht bei Untersuchung auf Blausäure, Phosphor und Alkaloide.

Nieren, vom Muskelfleische etc., falls diese vorliegen, ein Drittel,
d. von Blut und Harn ein Drittel.

4) Zur Untersuchung auf stark ätzende oder giftige Säuren, soweit diese in den betreffenden Objecten vorhanden sein können:
a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
b. vom Darme und Darminhalte, von den Faeces ein Achtel,
c. von der Leber, Milz etc. ein Fünftel,
d. von Blut und Harn ein Fünftel.

Für den Fall, dass bei völligem Fehlen von Indicien das Material möglichst ausgenutzt werden sollte, könnte man auch in ein und derselben Portion auf mehrere der obenbezeichneten Klassen von Giften untersuchen. Man könnte z. B. den Rückstand der Portion, in welcher man auf Phosphor, Blausäure, Alkohol, ätherische Oele geprüft hat, später dem zur Isolirung der Alkaloide etc. vorgeschriebenen Verfahren unterwerfen; ja man könnte nach den verschiedenen Schüttelversuchen die hier bleibenden Reste noch auf Metallgifte verarbeiten.

In der Praxis wird man von diesem Vorschlage allerdings wohl nur im Nothfalle Gebrauch machen, schon weil die in dieser Weise durchgeführte Analyse sehr viel Zeit in Anspruch nehmen würde.

Es wird ferner wünschenswerth erscheinen, mittelst gewisser, wenig Material erfordernder Vorversuche Fingerzeige über Anwesenheit oder Abwesenheit einzelner Klassen von Giften zu erlangen.

f) Ich muss mich gegen jeden Zwang aussprechen, den man dem chemischen Experten durch vorgeschriebene Schemata für den Gang der Untersuchung auferlegt. Wenn es selbstverständlich ist, dass man nur solche Leute zu Experten wählen darf, die ihrer Aufgabe gewachsen, so ist es auch dringend wünschenswerth, ihnen die Auswahl der bei der einzelnen Untersuchung einzuschlagenden Methode zu überlassen. Der Expert, der das Protokoll seiner Untersuchung ausführlich zu bearbeiten hat, wird den Gang der Untersuchung so einrichten, wie er es vor sich und der Wissenschaft verantworten kann. Ausserdem steht nichts im Wege, denselben Seitens des Staates für begangene Fehler zur Verantwortung zu ziehen.

g) Da es wünschenswerth ist, mit ein und derselben Portion eines Untersuchungsobjectes Reactionen auf möglichst viel Gifte vorzunehmen, muss so lange als irgend möglich vermieden werden, als Reagentien Stoffe anzuwenden, die selbst zu einer Vergiftung dienen können.

Es ist ferner nothwendig, dass alle Geräthe, namentlich die Porzellan- und Glasgefässe[1]), welche bei den einzelnen

[1]) Namentlich wäre bei Porzellangefässen des Umstandes zu gedenken, dass sie beim Gebrauch leicht Risse in der Glasur erhalten, in die sich schädliche Stoffe ablagern können, welche selbst durch sehr vorsichtige Reinigung schwer zu entfernen sind.

Untersuchungen benutzt werden, frei von schädlichen Stoffen sind (Blei etc.). Gerade der Umstand, dass Glas und Porzellan mit grosser Energie auf ihrer Oberfläche fremde Stoffe festhalten, die selbst durch Ausspülen nicht immer zu entfernen sind, hat hie und da zu der Verordnung geführt, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen nur neue Glas- und Porzellangefässe anzuwenden.

h) Endlich muss die grösste Aufmerksamkeit darauf verwendet werden, dass die in der gerichtlichen Analyse angewendeten Reagentien möglichst rein sind, und dass namentlich solche Verunreinigungen, welche selbst zu den Giften gerechnet werden dürfen, nicht vorhanden sind. Wir werden das nächste Kapitel einer Besprechung der wichtigeren Reagentien und ihrer Prüfung widmen und wollen hier nur noch bemerken, dass der chemische Expert nicht allein von der Reinheit seiner Chemicalien sich selbst überzeugen, sondern auch in seinem Untersuchungs-Protokoll hervorheben muss, dass dies in der That geschehen.

II. Die wichtigeren in der gerichtlich chemischen Analyse anzuwendenden Reagentien und ihre Prüfung auf Reinheit.

§. 15. 1) **Wasser.** Bei gerichtlich chemischen Untersuchungen darf nur destillirtes Wasser verbraucht werden.

Es wird zweckmässig sein, vor Beginn der Untersuchung eine Flasche, welche die voraussichtlich nöthige Menge Wasser fasst, zu füllen, davon eine Probe soweit nöthig auf die Reinheit zu prüfen und später zu den einzelnen Versuchen von diesem Wasser zu nehmen.

Die Prüfung richtet sich

a. auf feste Bestandtheile überhaupt. Man verdunstet einen oder einige Tropfen des Wassers vorsichtig auf einer Glasplatte. Wenn hiebei wohl allerdings immer eine Spur eines Rückstandes bleiben wird, so gelingt es bei einiger Uebung doch leicht zu beurtheilen, ob grössere Mengen fester Bestandtheile vorhanden, als unvermeidlich sind. In zweifelhaften Fällen macht man Gegenversuche mit aus Glasretorten destillirtem Wasser.

b. Metallische Beimengungen, namentlich Kupfer, Arsen, Blei. Das in Apotheken vorräthige destillirte Wasser wird hie und da in nicht oder schlecht verzinnten kupfernen Destillationsvorrichtungen dargestellt. In solchen Fällen ist eine Verunreinigung mit Kupfer zu erwarten. Derartiges Wasser in der Porzellanschale, etwa auf $^1/_{20}$ seines Volums verdunstet, mit etwas Salzsäure angesäuert und mit gelbem Blutlaugensalz versetzt, nimmt sogleich oder nach einigem Stehen eine rothbraune Färbung an. Ist keine andere als die angegebene Destillationsvorrichtung vorhanden, so rectificirt man sich die nöthige Menge aus Glasretorten. Die Prüfung auf Arsen kann mit derjenigen der Schwefelsäure, des Zinks u. s. w. vereinigt werden (vergl. Schwefelsäure). Auf Blei, welches in das Wasser gelangen kann, wenn dieses vorübergehend in bleihaltigen Gefässen aufbewahrt worden oder wenn es mit Bleilöthung in Berührung gekommen ist und auf das in diesem Falle untersucht werden muss, prüft man, indem man einige Pfunde auf $^1/_{20}$ eindampft, zum Rest 1—2 Tropfen Essigsäure hinzufügt und gewaschenes Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Entsteht hiebei ein schwarzer Niederschlag, oder auch nur eine schwarze oder grauschwarze Färbung, so ist das Wasser zu verwerfen, mag sich nun diese Färbung als durch Blei oder ein anderes Metall bedingt herausstellen.

c. Bei der Prüfung auf einzelne Alkaloide oder auf Salpetersäure könnte es nothwendig werden, ein Wasser anzuwenden, welches möglichst frei von salpetrig- und salpetersaurem Ammoniak ist. Man prüft auf vorhandene Salpetersäure mit Brucin, indem man eine Lösung desselben (1 Th. Brucin in 1000 Th. reinem Wasser) in ein Spitzglas bringt, ein gleiches Volum des zu prüfenden Wassers zufügt, und ebenso ein Volum reiner (salpetersäurefreier) Schwefelsäure so zumischt, dass diese eine untere Flüssigkeitsschicht bildet. Eine an der Berührungsstelle eintretende rothe Färbung zeigt Salpetersäure an. Salpetrige Säure erkennt man durch Zusatz von zwei Tropfen eines Jodkaliumstärkekleisters (1 Theil reines Jodkalium, 20 Theile Amylum auf 500 Th. reines Wasser) zu einer Mischung von 6—8 Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure und 10 CC. des fraglichen Wassers. Bei Gegenwart der zu suchenden Säure tritt die blaue Färbung des Jodamylums ein. Ammoniak zeigt sich durch eine weisse Trübung an, wenn man zu 40 CC. des Wasser 5 Tropfen einer Sublimatlösung (nicht stärker als 1:30) und 5 Tropfen einer Pottaschelösung (1:50) zusetzt. Die beiden letztbezeichneten Reactionen treten nach Verlauf von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde ein. Um dem Wasser eine Beimengung der letztgenannten 3 Stoffe zu nehmen, genügt es, dasselbe aus einer Glasretorte zweimal zu rectificiren, das erste Mal über Aetznatron, das zweite über reine Schwefel- oder Phosphorsäure.

d. Endlich kann es hie und da wünschenswerth erscheinen, ein Wasser zu haben, welches frei von organischen Beimengungen ist. Man erhält ein solches, wenn man die letztbeschriebene Rectification über Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas übermangansaurem Kali vornimmt und erkennt auch eine Verunreinigung des Wassers daran, dass auf Zusatz von reiner Schwefelsäure und einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zum vorher auf 60—70° C. erwärmten Wasser die ursprünglich schön rothe Farbe der Flüssigkeit innerhalb einiger Minuten theilweise oder ganz schwindet.

2) **Alkohol und Aether** werden für die meisten Fälle im Handel rein genug vorliegen. Ist namentlich bei ersterem eine Verunreinigung mit festen Stoffen, mit Kupfer etc. zu vermuthen, so erkennt und entfernt man diese wie beim Wasser. Zu einzelnen Zwecken kann es nothwendig sein, absoluten Aether zur Verfügung zu haben; man stellt sich denselben am besten selbst dar durch 24—48 stündiges Maceriren des käuflichen Präparates mit entwässertem Chlorcalcium und Destilliren der vom Chlorcalcium abgegossenen Flüssigkeit.

Wenn schlechthin von Alkohol die Rede ist, so verstehe ich darunter den mit 90 Volumprocenten. Ebenso ist dort, wo nicht ausdrücklich wasserfreier Aether verlangt ist, die Anwendung eines Aethers von 0,725—0,728 spec. Gew. statthaft.

3) **Schwefelsäure** muss für die meisten Fälle in Form des Acid. sulfuricum depurat. der Pharmocopöe angewendet werden. Man hat folgende Verunreinigungen zu vermeiden:

a. Organische Stoffe, die leicht an einer dunklen Färbung der Säure erkannt werden. Sind solche organische Stoffe nachweissbar, so wird auch oft schweflige Säure vorhanden sein. Man rectificirt, um beide Verunreinigungen zu entfernen, aus Glasretorten, unter Zusatz von etwas krystallisirtem übermangansaurem Kali, indem man die Retorte mindestens so tief in ein Sandbad legt, dass das Niveau der in ihr befindlichen Flüssigkeit gleich hoch mit der Oberfläche des Sandes. Man hat vorsichtig zu erhitzen, um Spritzen zu vermeiden.

b. Arsensäure und arsenige Säure. Es kann hier die Prüfung der Schwefelsäure mit der des Zinks und des destillirten Wassers vereinigt werden. Man verdünnt, um diese Stoffe zu prüfen, einige Unzen der Schwefelsäure mit 7—8 Gewichtsth. des destillirten Wassers, welches im Verlauf der Untersuchung verwendet werden soll, übergiesst, nachdem das Gemenge erkaltet, in einer Flasche mit demselben eine Probe des zu verwendenden Zinks, lässt das sich

entwickelnde Wasserstoffgas durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr strömen und dann durch ein längeres Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase an die Luft austreten. Wird ein an die Austrittsstelle gebrachtes mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd getränktes Stück schwedisches Filtrirpapier nicht gebräunt[1]), scheidet sich ferner, wenn das Glasrohr an einer Stelle rothglühend gemacht, hinter derselben auch nach halb- bis einstündigem Durchleiten kein Arsenspiegel ab, so können Schwefelsäure, Wasser und Zink als genügend rein angesehen werden. (Vergl. die Einzelheiten der Prüfung weiter unten Artikel Arsen. §. 357. I.)

Um Schwefelsäure von Arsen zu reinigen, empfiehlt sich die Rectification derselben bei Gegenwart von übermangansaurem Kali (vergl. a) und es wird namentlich die erste Hälfte des Destillates meistens genügend rein sein. Uebrigens kann man auch die Säure verdünnen und mit Schwefelwasserstoff Arsen ausfällen.

c. Schwefelsaures Bleioxyd. Man vermischt mit 4—5 Raumtheilen guten Schwefelwasserstoffwassers. Eintretende Bräunung zeigt in den meisten Fällen Blei an, verlangt aber stets Rectification der Schwefelsäure.

d. Oxydationsstufen des Stickstoffs. Eine Beimengung dieser letztern ist namentlich bei einigen Untersuchungen auf Alkaloide nachtheilig. Man erkennt durch Brucinlösung (vergl. 1, c.) und beseitigt die Verunreinigung durch Rectification unter Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak (auf 500 Grm. Säure etwa 8—10 Grm.), wobei der letzte Theil des Destillates, der mit Brucin keine Salpetersäurereaction giebt, gesondert aufgefangen wird. Zu einigen Reactionen genügt es auch, wenn durch kurzes Erhitzen der Schwefelsäure mit etwas reinem Schwefel die Oxyde des Stickstoffs entfernt werden, vorausgesetzt, dass man die durch Sedimentiren geklärte Flüssigkeit später bis zur Verflüchtigung der schwefligen Säure erwärmt.

4) **Salzsäure** wird am besten aus reinem Material besonders für unsere Zwecke hergestellt.

a. Die Prüfung derselben lässt sich, da vorzugsweise auf Verunreinigung mit Metallen (Arsen, Blei) Rücksicht genommen werden muss, mit der des chlorsauren Kalis verbinden. Man nimmt von letzterem etwa 7—8 Grm., übergiesst in einem Kolben mit etwa 25 Grm. Salzsäure, erhitzt bis die Chlorentwickelung aufhört, bringt nach und nach so viel Salzsäure hinzu, bis die letzte Portion keine neue Chlorentwickelung verursacht, lässt dann die Flüssigkeit erkalten, erhitzt einen Theil mit Schwefelsäure bis keine Salzsäure mehr entweicht und untersucht den Rückstand, nachdem er mit Wasser verdünnt und abgekühlt worden[2]) (nach 3 b.) auf Arsen, den andern mittelst Schwefelwasserstoff auf sonstige giftige Metalle. Es darf nach längerem Einleiten des letzteren kein dunkel gefärbter Niederschlag entstehen.

Die Reinigung der Salzsäure von Arsen, Blei, Kupfer etc. kann mit Schwefelwasserstoff geschehen. Man verdünnt auf 1,08 sp. Gew., sättigt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt nach längerer Zeit, entfernt den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen im Wasserbade[3]) und einen Theil des Wassers durch fractionirte Destillation.

b. In einzelnen Fällen kann es nöthig werden, eine Salzsäure zu haben, die kein freies Chlor enthält. Solche reine Salzsäure darf, mit einer Lösung von

---

[1]) Das Ausbleiben der Färbung beweist die Abwesenheit von Arsen vollkommen genügend, während das Eintreten derselben nicht nothwendig auf Arsen schliessen lässt, da auch Schwefelwasserstoff, durch secundäre Zersetzung der Schwefelsäure entstanden, dieselbe bedingen könnte.

[2]) Hat die in 3 b. beschriebene Unters. von Zink, Schwefelsäure und Wasser in diesen 3 Subst. die Abwesenheit von Arsen genügend ergeben, so kann man zu der dort vorhandenen Flüssigkeit sofort die Probe zusetzen.

[3]) Bettendorff's Methode mit Zinnchlorür bringt in das Destillat etwas Zinnchlorid, Hager's Methode mit Kupfer Kupferchlorid.

(jodsäurefreiem) Jodkalium und etwas Stärkemehlkleister versetzt, innerhalb der ersten Minute nicht blau werden. Man reinigt durch Schütteln mit etwas Quecksilber und Destilliren der wieder abgestandenen Säure aus Glasretorten.

c. Ebenso kann hie und da ein Gehalt der Salzsäure an Schwefelsäure schädlich sein. Derselbe wird durch den weissen Niederschlag, den die verdünnte Säure mit Chlorbaryum giebt, constatirt und durch vorsichtige Rectification beseitigt.

d. Eine Verunreinigung mit Eisenchlorid wird an der blauen Farbe erkannt, die sich in einer mit Wasser verdünnten Probe der Säure nach Zusatz von gelbem Blutlaugensalz zeigt. Auch sie kann durch erneuerte Destillation beseitigt werden.

Unter Salzsäure von gewöhnlicher Concentration verstehe ich die Säure von 1,120 sp. Gew.

5) **Salpetersäure.** Man gebraucht theilweise die sogenannte rauchende Salpetersäure, theilweise das Acid. nitricum purum von 1,2 sp. Gew., letztere will ich in der Folge als „Säure von gewöhnlicher Concentration“ bezeichnen.

a. Während bei ersterer vorzugsweise auf möglichst hohen Gehalt an Untersalpetersäure zu sehen, ist ein solcher in der letztern möglichst zu vermeiden und eine farblose Säure zu wählen. Wo der Gehalt an Untersalpetersäure vollständig umgangen werden soll, kann man sich durch die Prüfung mit Jodkaliumkleister (l. c.), die man mit der stark verdünnten Säure vornimmt, Gewissheit von der Abwesenheit derselben verschaffen. Eine Reinigung von salpetriger Säure dürfte durch Rectification allein zu beschaffen sein, wobei man den erst übergehenden Theil des Destillates gesondert auffängt und verwirft.

b. Ein Gehalt an Salzsäure oder Schwefelsäure wird resp. mit salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum ermittelt. Bei der Rectification verunreinigter Säure ist die Salzsäure im ersten Destillat, die Schwefelsäure in dem zuletzt in der Retorte bleibenden Rückstande zu suchen.

c. Verunreinigung mit giftigen Metallen wird im Ganzen selten vorkommen. Man kann auf eine solche prüfen, indem man eine Probe der Salpetersäure bis auf einen kleinen (noch flüssigen) Rückstand verflüchtigt, diesen mit Wasser verdünnt und auf gewöhnliche Weise mit Schwefelwasserstoff etc. untersucht. Die Untersuchung auf Arsen kann mit der des Ammoniaks verbunden werden. Man mengt eine Probe des zu verbrauchenden Aetzammoniaks mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure und sättigt dann die Flüssigkeit genau mit der fraglichen Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird erwärmt bis das Wasser und das salpetersaure Ammoniak verflüchtigt sind, der Rückstand von schwefelsaurem Ammoniak wird nach 3 b. geprüft.

6) **Essigsäure** soll frei von brenzlichen Stoffen, Schwefelsäure und schwefliger Säure sein. Rectification unter Zusatz von etwas saurem chromsaurem Kali befreit von allen genannten Verunreinigungen. Auf brenzliche Stoffe und schweflige Säure untersucht man die (etwas verdünnte) Säure durch Versetzen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali; die rothe Färbung der Flüssigkeit darf in den ersten Minuten nicht verblassen. Auf schweflige Säure allein untersucht man mit Schwefelwasserstoffwasser. Die mit diesem gemischte Flüssigkeit darf in den ersten Minuten nicht von ausgeschiedenem Schwefel trübe werden. Schwefelsäure wird mit Chlorbaryum erkannt.

7) **Schwefelwasserstoff** wird durchgängig am besten im Gaszustande angewendet. Man entwickelt ihn aus Einfach-Schwefeleisen mit einer Mischung von 1 Th. reiner[1]) Schwefelsäure und 10—12 Th. Wasser. (Aus concentrirteren Mischungen scheidet sich bald Eisenvitriol krystallinisch ab, weshalb man auch

---

[1]) Wie Myers (vergl. Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 127) gezeigt hat, darf durchaus keine arsenhaltige Säure benutzt werden, weil dieselbe eine Verunreinigung mit Arsenwasserstoff bewirkt. Auch das Schwefeleisen muss aus arsenfreiem Material hergestellt sein.

nach Aufhören der Entwickelung diese nicht durch Nachgiessen von Säure wieder herstellen kann, sondern durch Vertauschen der Flüssigkeit mit neuer Säuremischung.) Das zu verwendende Schwefelwasserstoffgas muss durch destillirtes Wasser (in einer Woulf'schen Flasche) gewaschen worden sein.

Soll Schwefelwasserstoffwasser zur Verwerthung kommen, so muss es frisch bereitet und farblos klar sein. Da Weingeist weit mehr Schwefelwasserstoff absorbirt und diese Lösung weit haltbarer ist, so kann man sich zu manchen Zwecken einer solchen bedienen.

8. **Schwefelammonium** wird am besten frisch bereitet durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoff in reine Aetzammoniak-Flüssigkeit. Für die meisten Zwecke wird es wünschenswerth sein, es möglichst frei von überschüssigem Schwefel (farblos) zu haben.

9. **Kalihydrat (Natronhydrat)** werden meistens in wässrigen Lösungen verbraucht. Sie müssen aus möglichst reinen Kali- und Natronsalzen bereitet sein. Wo nicht besonders die Concentration genannt worden, ist unter „Kali- und Natronlauge" eine Lösung zu verstehen, die etwa 25—30% der Hydrate enthält. In den meisten Fällen hat man folgende Verunreinigungen zu vermeiden:

a. Arsen. Nachdem Fresenius auf den Arsengehalt der Soda hingewiesen[1]), ist die Möglichkeit einer solchen Verunreinigung namentlich für das Natronhydrat nicht mehr zu übersehen. Man sättigt eine Probe (cc. 5 Grm.) des fraglichen Präparates mit reiner Salzsäure und behandelt längere Zeit mit Schwefelwasserstoff. Ein eventuell eintretender gelber Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, die Lösung unter Zusatz von reiner Soda verdunstet, der trockene Rückstand mit Cyankalium gemengt und im Glasröhrchen erhitzt, wo der bekannte Arsenspiegel eintreten muss. In gleicher Weise wird die Soda selbst geprüft.

b. Kupfer (aus der Pottasche oder der Soda stammend) und andere giftige Metalle. Man neutralisirt eine Probe der Substanz mit reiner Schwefelsäure und prüft mit Schwefelwasserstoff. — Wo eine eisenfreie Lauge angewendet werden soll, darf eine Probe derselben, mit Schwefelwasserstoffwasser gemischt, keine dunkle Färbung erkennen lassen.

c. Organische Stoffe. Sie werden theilweise schon durch eine gelbliche Färbung der Substanz verrathen. Reines Kali und Natron, mit reiner Schwefelsäure etwas übersättigt, darf übermangansaures Kali nicht entfärben.

d. Salpetersaure Salze. In einer mit reiner Schwefelsäure neutralisirten Probe erkennt man die Nitrate mit Brucin. (1. c.)

e. Will man einmal sicher sein, dass eine Lauge frei von schwefelsauren Salzen und Chloriden ist, so prüft man auf erstere, nachdem man mit reiner Salpetersäure etwas übersättigt hat, mittelst salpetersaurem Baryt, auf letztere durch salpetersaures Silberoxyd.

10. **Ammoniak.** Man benutzt gewöhnlich den Liquor ammonii caustici der Pharmacopöe, der 0,96 sp. Gew. besitzt und 10% Ammoniak enthält. Bei der Prüfung hat man vorzugsweise zu beachten:

a. Kupfer und andere giftige Metalle.

b. Organische (bituminöse) Stoffe. Zur Aufsuchung beider Klassen sind bereits die nöthigen Anweisungen gegeben. Brenzliche Stoffe würden sich auch durch den Geruch verrathen, wenn man mit Schwefelsäure das Ammoniak neutralisirt hat.

c. Rhodanammonium, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Eisenchlorid erkannt wird.

11. **Magnesia** kann auf kohlensaure Magnesia und auf einen Gehalt an schwefelsauren Salzen und Chloriden geprüft werden.

12. **Salpetersaures und schwefelsaures Silberoxyd.** Es genügt, die für gewöhnlich in den Officinen vorkommenden Präparate zu benutzen; von ersterem

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 6, p. 201. (1867).

ist (um Gegenwart freier Säure zu vermeiden) das geschmolzene Salz vorzuziehen. Eine concentrirte wässrige Lösung desselben darf sich beim Verdünnen mit mehr Wasser nicht trüben.

13. **Eisenchlorid** wird am besten in Form des sublimirten Präparates (Ferrum sesquichloratum sublimatum) angewendet.

14. **Kaliumeisencyanür.** Das im Handel vorkommende Salz braucht nur umkrystallisirt zu sein.

15. **Salpetersaures Natron, Kali und Ammoniak.** Man hat vorzugsweise sich von der Abwesenheit des Arsen zu überzeugen und prüft nach dem Austreiben der Salpetersäure durch freie Schwefelsäure im Marsh'schen Apparate.

16. **Weinsäure** sei möglichst frei von Schwefelsäure (und Blei).

17. **Amylalkohol** muss den Siedepunkt = 131⁰—132⁰ C. besitzen und darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, namentlich keinen solchen, der braun ist, oder mit Schwefelsäure eine braune Farbe annimmt.

18. **Benzin** muss den Siedepunkt = $80^0 - 81^0$ C. zeigen. Im Uebrigen wie 17. Da beide letztgenannten Flüssigkeiten beim Aufbewahren an der Luft allmählig partiell zu schwer flüchtigen Verbindungen oxydirt werden, die mit Schwefelsäure dunkel gefärbte Lösungen geben, so muss man von Zeit zu Zeit (nach Verlauf einiger Wochen) wieder prüfen und wenn nöthig, durch Destillation reinigen.

19. **Petroleumäther.** Muss gleichfalls rectificirt werden. Man mengt am Besten mit ca. $^1/_8$ seines Gewichtes Fett (Provenceöl oder Schweineschmalz) und destillirt den leichtest siedenden Antheil, der unter diesen Umständen fast geruchlos wird, ab. Ein Petroleumäther, der über 60^0 siedet, ist unbrauchbar.

Auch Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind vor dem Gebrauche zu rectificiren und bei ersterem ist das spec. Gew. zu untersuchen.

20. **Zink.** Das im Handel vorkommende sogenannte Zincum destillatum (chemice purum) muss stets für unsere Zwecke gewählt werden. Man hat sich zu überzeugen, dass

a. kein Arsen vorhanden (3, b) und

b. kein Phosphor. Letzterer wird erkannt, indem man das nach 3, b. entwickelte Wasserstoffgas aus einer feinen Oeffnung von Platin treten lässt (vergl. Artikel Phosphor §. 145) und dasselbe entzündet. Es darf durchaus weder Saum noch Kern der Flamme grün gefärbt sein.

c. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure darf schliesslich kein Rückstand bleiben, in dem sich Blei, Antimon und andere Metalle nachweisen lassen.

21. **Metallisches Kupfer.** Im Handel existirt eine Sorte Cuprum purum in lamellis, die zu den hier vorliegenden Zwecken vollkommen genügt.[1])

§. **16.** Wenn es gewiss nicht als Regel aufgestellt werden darf, dass in der gerichtlichen Analyse nur sogenannt „schwedisches" Filtrirpapier verbraucht werden dürfte, so ist doch darauf hinzuweisen, wie sehr oft im Handel äusserlich gute Sorten von solchem Papier vorkommen, die Gehalt an Eisenverbindungen, an Kupfer, Blei und anderen metallischen Verunreinigungen zeigen. Solche Sorten sind unbedingt verwerflich und muss sich deshalb die vorher für nöthig erklärte Prüfung der Reagentien auch auf das Filtrirpapier ausdehnen.

---

[1]) Ueber Prüfung der übrigen etwa noch zu verwendenden Reagentien vergl. Duflos. Anleitung zur Prüfung chem. Präparate etc. Breslau, Hirt.

Specieller Theil.

A. Vorproben.

§. **17.** Aufgabe der Vorversuche, zu denen höchstens ein Zwanzigstel des disponiblen Materiales verwendet werden darf, ist es durch einzelne mit kleinen Mengen des Objectes angestellte Experimente Fingerzeige für An- oder Abwesenheit bestimmter Klassen von Giften oder einzelner Repräsentanten aus diesen zu erlangen. Gemeinschaftlich mit diesen chemischen Vorproben kann man, wenn das Untersuchungsobject ein Gemenge mehrerer Stoffe darstellt, physikalische Prüfungen anstellen, die häufig wichtige Anhaltspunkte für den Gang der Untersuchung und für unsere endlichen Schlüsse gewähren. Ich will, um Wiederholungen zu vermeiden, nur in allgemeinen Zügen die hier nöthigen Versuche andeuten und die nähere Beschreibung derselben für die Besprechung der einzelnen Gifte aufsparen. Man untersucht

1) Die Beschaffenheit der übergebenen Stoffe: ob sie fest, flüssig, ob sie Gemenge von festen und flüssigen Substanzen darstellen, wie die Consistenz und ob sich mit blossem oder bewaffnetem Auge einzelne Gemengtheile erkennen lassen. Bei Resten von Speisen, bei Erbrochenem, Faeces, bei Untersuchung mit den Inhalten des Darms und Magens ist namentlich letztere Frage besonders ins Auge zu fassen. Man wird zunächst zusehen müssen, welche Gemengtheile mit blossem Auge erkennbar sind. Später wird, nachdem man kleine Proben auf einer Glasplatte dünne ausgebreitet hat, zu prüfen sein, ob nicht mittelst der Loupe weitere Bestandtheile erkennbar werden und endlich das Mikroskop in derselben Absicht angewendet werden müssen. Bei der Untersuchung mit letzterem ist namentlich auf folgende Gegenstände besondere Aufmerksamkeit zu verwenden:

a. Krystallinische Substanzen. Dieselben könnten vorzugsweise von schwerlöslichen Stoffen herrühren: Arsenige Säure, Calomel, Quecksilberoxyd sind hier namentlich zu berücksichtigen. Finden sich krystallinische Stoffe, die Metallglanz besitzen, so wäre an metallisches Arsen, Antimon, Schwefelantimon und dergleichen zu denken. (Metallglänzende Kügelchen würden vorläufig als metallisches Quecksilber gedeutet werden.)

In manchen hierher gehörigen Fällen wird es von Nutzen sein, Schlemmversuche anzustellen. Namentlich wird es bei Vergiftungen mit metallischem Arsen, arseniger Säure und dergleichen schweren Stoffen oft solchergestalt möglich sein, so viel des Giftes zu isoliren, dass es an seinen charakteristischen Merkmalen zu erkennen ist. Selbstverständlich dürfen die abgeschlemmten Flüssigkeiten nicht verworfen werden, sondern sind dieselben für die spätere Untersuchung aufzubewahren.

b. Organisirte pflanzliche oder thierische Stoffe. Es sind dieselben namentlich bei der Untersuchung von Speiseresten, von Erbrochenem oder Faecal-Massen, ferner des Magen- und Darminhaltes von doppelter Bedeutung. Einmal ist es wünschenswerth zu wissen, woraus eine Speise besteht, oder was für Speisen ein Erkrankter oder unter verdächtigen Umständen Gestorbener zuletzt zu sich genommen, dann aber ist es interessant zu wissen, ob nicht etwa Formelemente vorhanden, die uns als Träger oder Begleiter des einen oder andern Giftes bekannt sind (Fliegenpilz). Bruchstücke mit grünlichem oder bläulichem Metallglanz, im Uebrigen aber ohne krystallinische Structur, würden die Frage rechtfertigen, ob nicht etwa Canthariden nachweisbar sind. Solche Rudera bleiben oft wochenlang erhalten. Bei einer Vergiftung mit Krähenaugen würden uns ebenso die von der Oberfläche derselben stammenden Härchen (vergl. §. 174) auf den rechten Weg helfen. Wären die Blätter der Juniperus Sabina, der Taxus baccata genossen, so würden sich von diesen ziemlich lange Ueberbleibsel erhalten. Auch die Samen des Bilsenkrautes, der Belladonna und des Stechapfels widerstehen lange der Zersetzung und zeichnen sich durch charakteristische Formen aus (§. 212).

Bei Beurtheilung der Frage, was für Nahrungsmittel vorliegen, würden uns oft vorhandene Stärkemehlkörnchen helfen. Es ist dies nicht nur in sofern möglich, als bekanntlich die Form der in den verschiedenen vegetabilischen Nahrungsmitteln vorkommenden Kügelchen eine sehr verschiedene, oft für einzelne derselben ausserordentlich charakteristische, ist (Kartoffeln, Reis, Cerealien, auch die in einzelnen giftigen Stoffen vorkommenden), sondern auch schon deshalb, weil der Zustand, in dem sie vorliegen, ob sie unversehrt, oder mehr oder weniger aufgequollen sind, uns ein Bild dafür gewähren kann, ob eine Nahrung in leicht oder in schwer verdaulichem, ungenügend vorbereitetem Zustande genossen worden.

Es muss weiter auf das Vorkommen von Fett und fettreichen Pflanzentheilen Rücksicht genommen werden, einmal, weil auch diese uns ein Urtheil über die Beschaffenheit genossener Speisen und Medicamente gestatten, dann aber, weil sie unsere Aufmerksamkeit auf gewisse giftige Stoffe z. B. Crotonsamen richten können (§. 49).

Auf das Vorhandensein von Blutkörperchen, Eiterkörperchen, mikroskopischen Pilzen, Infusorien u. dergl. zu achten, kann für manche Fälle (Erbrochenes, Harn) geboten sein. Alle die Ergebnisse dieser Recherchen müssen genau zu Protokoll gebracht werden.

2) Man kann ferner schon aus der Farbe gewisse Schlüsse auf die Natur des Giftes thun. Findet sich Erbrochenes intensiv roth, blau oder violett gefärbt, so kann man an Gegenwart von Anilinfarben und die schädlichen Verunreinigungen derselben denken. Blaue Farbe könnte die Aufmerksamkeit auf Indigschwefelsäure, die mitunter anstatt der Schwefelsäure gebraucht wurde, oder auf Cyanverbindungen leiten, violette Farbe auf Tollkirschen. Allerdings kann auch ein unschädlicher Stoff solche Färbungen bedingen, z. B. Heidelbeeren etc. Gelbe Färbung der Magen- und Darmwandung, selbst des Muskelfleisches, tritt bei Vergiftung mit Pikrinsäure ein. Gelbe Färbung von Erbrochenem oder Mageninhalt kann auch auf Auripigment, chromsaure Salze etc. deuten, grüne Farbe auf eine geschehene Reduction der letztern, auch auf Scheele'sches Grün. Rothe Färbungen können durch Realgar, Zinnober, Quecksilberjodid, Mennige bedingt sein, schwarze durch Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, Tinte etc.[1]).

3) Ist die Reaction des zu untersuchenden Objectes auf Lackmus, Curcuma etc. zu controliren. Starke Acidität dürfte in manchen Fällen Anlass geben, die Möglichkeit einer Vergiftung mit Säuren, mit Chlor oder Brom, Zinnchlorid, Antimonchlorid zu erwägen. Hervortretende Alkalescenz würde zur Prüfung auf ätzende Basen (Kali, Natron, Kalk, Baryt etc.) auffordern. Bei der Untersuchung von Körpertheilen kann die Prüfung von Lackmus und Curcuma schon deshalb nothwendig sein, um ein Bild zu erlangen, ob bereits Fäulniss eingetreten oder nicht und ob sich der Körpertheil in normalem oder abnormem Zustande befindet.

4) Durch den Geruch kann man häufig schon auf die Anwesenheit von Phosphor, Blausäure (oder Cyanverbindungen), von Alkohol, Aether, Chloroform, ätherischen Oelen, Kampfor, Ammoniak, flüchtigen Alkaloiden, Anilin, Nitrobenzin, Phenylsäure, Kreosot, Essigsäure und anderen flüchtigen Säuren, Chlor, Brom, Jod, flüchtigen Chloriden, Schwefelwasserstoff (von gewissen Sulfureten herrührend), Opium aufmerksam werden.

5) Es kann ferner von Vortheil sein, eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz entweder für sich oder mit Wasser und unter Zusatz von Säuren oder Basen zu erwärmen. Namentlich werden hier oft Gegenstände, welche sich durch charakteristischen Geruch auszeichnen, besser als bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommen. Bei Destillation der angesäuerten Substanz können erkannt werden:

a. Phosphor, der neben seinem charakteristischen Geruch auch das seinen Dämpfen eigenthümliche Leuchten zeigen wird. Wo Phosphor-

---

[1]) Zur Unterscheidung verschiedener Farben, namentlich auf Geweben hat uns Stein Anleitung gegeben, die auch für gerichtliche Zwecke mitunter brauchbar sein wird. Ich will den Leser auf dieselbe (vergl. Polyt. Centralblatt Jahrg. 1869, p. 1023, Jahrg. 1870, p. 616, p. 1055 u. p. 1207) aufmerksam machen. Siehe auch Pharm. Centralbl. Jahrg. 15, Nr. 18 und 35.

dampf oder aus dem Phosphor hervorgegangene phosphorige Säure (Phosphorwasserstoff?) auch nur spurweise vorhanden sind, werden sich ferner Dämpfe entwickeln, die hinein gehaltene Streifen schwedischen Filtrirpapieres, welche mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd getränkt worden, schwarz färben. (Ueber die Unterscheidung dieser Reaction von derjenigen des Schwefelwasserstoffs und anderer flüchtiger Stoffe vergl. weiter unten §. 143.)

b. Jod und Brom. Durch die Farbe und den Geruch ihres Dampfes erkennbar.

c. Flüchtige Säuren, z. B. Blausäure (siehe §. 71 u. 72) und Essigsäure.

Bei Destillation der mit Kalihydrat alkalisch gemachten Flüssigkeit erkennt man flüchtige Alkaloide wie Coniin, Nicotin und Anilin, Ammoniak etc. Man kann hierzu die Substanz verbrauchen, welche bereits zu den eben beschriebenen Destillationsversuchen gedient hatte.

6) Oft wird es von Nutzen sein, eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz der Dialyse zu unterwerfen, und zwar steht auch hier dem nichts im Wege, dass man die zu den vorher beschriebenen Versuchen benutzte Flüssigkeit anwendet. Man macht dieselbe jedenfalls aber wieder deutlich sauer.

Die Anstellung des dialytischen Versuches geschieht in folgender Weise [1]:

Eine Portion der zu untersuchenden Substanz wird, wenn nöthig, verkleinert, mit so viel destillirtem Wasser gemengt, dass ein dünner Brei entsteht und unter Zusatz von so viel Salpetersäure, dass eine stark saure Reaction eintritt, bei 35—45° C. 12 Stunden lang digerirt. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit destillirtem Wasser auf ihr ursprüngliches Volum ver-

---

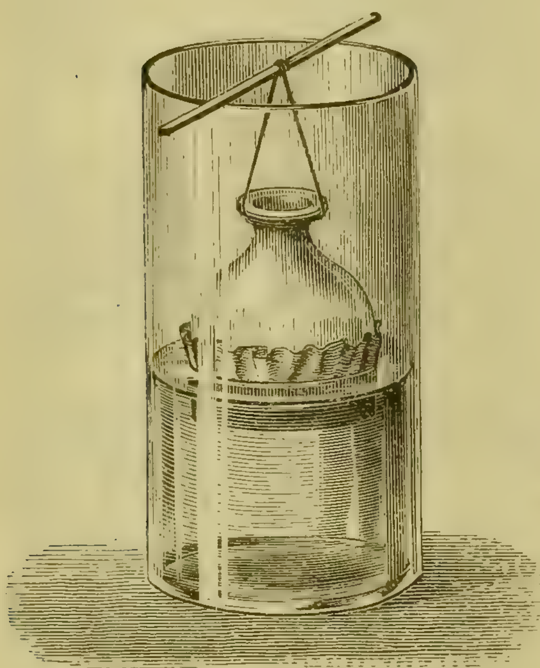
[1]) Vergl. hierüber meine Mittheilungen, die ich bereits in den Jahren 1862 u. 1863 (Pharm. Zeitschr. für Russl. J. I., p. 503 und 517, J. II., p. 58, 75 und 103) gemacht. Wenn ich damals die Hoffnung aussprach, dass sich bald auf dies Princip eine fast allgemein brauchbare Methode der Isolirung von Giften werde basiren lassen, so ist vorläufig diese Hoffnung noch nicht erfüllt worden. Im Allgemeinen muss ich zugestehen, dass seitdem nicht einmal ein wesentlicher Fortschritt erzielt worden. Für manche Gifte, die ich mittelst Dialyse schon damals isolirt hatte, hat man später auch von anderer Seite (vergl. z. B. Cossa in der Gazzetta medica di Lombardia Jg. 1863 und Reveil in den Compt. rend. T. 60 p. 453 etc.) die Möglichkeit eines Nachweises erkannt. Wenn ich nun auch von den l. c. ausgesprochenen Ansichten bisher noch nicht zurückgekommen, so kann ich hier nach dem Stand der Dinge doch der Dialyse in den meisten Fällen nur als Hülfsmittel bei Vorversuchen einen Werth zuerkennen. Den Andeutungen, die ich früher über diesen Gegenstand gegeben, will ich hier noch folgende anreihen:

a) Dass eine vollkommene Trennung von colloidalen und krystalloidischen Stoffen durch Dialyse schwer erreicht werden kann, weil die Fähigkeit oder Nichtfähigkeit der Materie zu diffundiren nicht absolute sind.

b) Dass nicht nothwendig alle Gifte zu den Krystalloiden gerechnet werden können.

dünnt und in einem Dialysator höchstens einen halben Zoll hoch geschichtet. Als Dialysator dient ein Becherglas oder Zuckerglas, dessen Boden abgesprengt und über dessen grösserer Oeffnung Pergamentpapier befestigt wird. Der Dialysator wird mit der vom Pergamentpapier bekleideten Fläche nach Unten gedreht und mit einer Glasplatte bedeckt. Es kann auch eine Glasflasche, deren Boden abgesprengt und deren unterer Theil mit Pergamentpapier überspannt wird, genommen werden[1]). Die Dichtigkeit des Verschlusses prüft man, indem man in das vorbereitete Gefäss vor der Anwendung destillirtes Wasser bringt. Wird die untere Fläche des Pergamentpapiers nach Verlauf einiger Minuten an einzelnen Stellen feucht, so ist dort eine Undichtigkeit, die man durch Bestreichen mit Eiweiss und nachheriges Erhitzen auf 100° Cels. dicht macht. Den Dialysator hängt man in ein cylindrisches Gefäss, welches destillirtes Wasser, etwa das vierfache Volum der im Dialysator enthaltenen Flüssigkeit, enthält. Der Boden des Dialysators muss überall von Wasser bespült und das Niveau der Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb des Dialysators gleich hoch sein. (Fig. 1.)

Fig. 1.



Nachdem der Process 24 Stunden angedauert, prüft man eine kleine Probe der äusseren Flüssigkeit, die man, wenn nöthig, auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ eingeengt hat, mittelst Schwefelwasserstoff u. s. w. auf giftige Metalle (§. 340 u. ff.), eine andere auf Oxalsäure (§. 590), Meconsäure (§. 595), eine dritte (nach §. 201) auf Alkaloide.

Es scheint, als ob allerdings einzelne Verbindungen, namentlich solche des Quecksilbers und Silbers mit den Albuminaten durch eine sehr verdünnte Salpetersäure nicht so weit zersetzt werden, dass Verbindungen des Metalles diffundiren, aber wir dürfen vorläufig die Vermuthung aussprechen, dass auch bei ihnen ein gewünschtes Resultat erlangt werde, wenn man sie mit concentrirter Salpetersäure der Digestion unterwirft und dann später vor dem Einbringen in den Dialysator mit Wasser verdünnt. Jedenfalls wird dabei so viel des Metalles diffundiren, dass man einige Reactionen des betreffenden Körpers anstellen und so den Versuch be-

---

1) Da man bei gerichtlichen Untersuchungen alle Manipulationen möglichst in Glas- oder Porzellangefässen ausführen muss, so wende ich die von Graham empfohlene Trommel von Gutta Percha nicht an. Dagegen lässt sich das von Mohr beschriebene Sternfilter von Pergamentpapier anstatt eines Dialysators benutzen (vergl. Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 5, p. 301, 1866). — Man hüte sich vor schlechten Sorten des Pergamentpapieres, die oft Aluminiumverbindungen enthalten, auch vor solchen, bei welchen die Papiermasse nicht völlig in Pergament umgewandelt wurde.

nutzen kann, um eine vorläufige Vermuthung desselben zu gewinnen. Da aber concentrirte Salpetersäure namentlich auf organische Gifte bei längerer Digestion zersetzend wirkt, so bliebe hier nichts Anderes übrig, als entweder 2 Portionen des Objectes, eine mit verdünnter, eine mit stärkerer Säure der Dialyse zu unterwerfen, oder besser die ursprünglich mit verdünnter Säure behandelte Portion, nachdem sie der Dialyse unterworfen gewesen, heraus zu nehmen, mit concentrirterer Säure zu digeriren und dann zum zweiten Male im Dialysator zu untersuchen. Selbst Chlorsilber, Calomel, weisses Präcipitat, Bismuthum nitricum ppt., Chlorblei und andere in verdünnten Säuren schwer lösliche Metallverbindungen; auch die Verbindungen des Harnstoffs mit Quecksilber etc. werden bei Digestion mit concentrirter Salpetersäure leichter und in solcher Menge löslich, dass ihre Reactionen in der diffundirten Lösung angestellt werden dürfen. Allerdings würde für manche dieser eine Verdünnung mit Wasser zu vermeiden und desshalb die spätere Dialyse durch Pergamentpapier nicht ausführbar sein. Man könnte sich hier eines Thoncylinders als Dialysator bedienen.

Vermuthet man Cantharidin, so kann man die der Dialyse unterworfen gewesene saure Flüssigkeit später mit Kalihydrat stark alkalisch machen und nun wieder der Dialyse aussetzen. Die äussere Flüssigkeit wird nach 24 Stunden abgegossen, mit Schwefelsäure sauer gemacht, mit Aether geschüttelt, der Aether verdunstet und der bleibende Rückstand geprüft, ob er, auf die Haut gebracht, Blasen ziehe.

Endlich kann man einen kleinen Theil des Untersuchungsobjectes ohne Zusatz von Säure oder Alkali dem Diffusionsversuche unterwerfen. Derselbe kann Antwort geben auf die so wichtige Frage, ob das Untersuchungsobject das Gift noch in löslicher Form enthält. Als Beispiel wie wichtig gerade dieser Punkt werden kann, ziehe ich den schon erst citirten Fresenius'schen Fall an (p. 7 Anm.). Das dort gefundene Arsen war in unlöslicher Form vorhanden, während bei der ziemlich gleich lange beerdigten Leiche eines mit Arsen vergifteten Mannes es noch gelöst ins Diffusat einging.

7) Man kann ferner einen Theil des Objectes nach Digestion mit verdünnter Säure einem electrolytischen Versuche auf Metalle unterwerfen, wie ich ihn in §. 387 Anm., §. 395, 3, §. 408, 3, §. 421, §. 435 u. §. 476, 10 nach dem Vorgange von Bergeret und Mayançon beschreiben will oder

8) Eine Probe nach der Methode von Verykens auf Metalle untersuchen (§. 339, XII).

Man hat auch wohl den Vorschlag gemacht, toxicologische Vorversuche mit einem Theil des Objectes anzustellen. Ein solcher Vorschlag hatte nach meiner Ansicht nur so lange Bedeutung, als die gerichtliche Chemie nicht existirte oder sich noch in den Anfängen befand. Bei dem, was augenblicklich geleistet werden kann, halte ich es für unwürdig und schädlich, wenn man das kostbare Material zu solchen Versuchen verwendet, deren positives Resultat niemals den Sachverhalt ausser Zweifel stellt und gleichfalls nie die chemische Bestätigung entbehrlich macht, deren nega-

tiver Ausfall aber im Hinblick auf die Immunität der Thiere gegen einzelne Gifte ebenfalls kein absolutes Beweismittel darbietet. Mit was für Thieren sollte ein solcher toxicologischer Vorversuch angestellt werden?

Ich benutze diese Gelegenheit um meine Uebereinstimmung mit den Ansichten auszusprechen, welche Köhler über diese Frage entwickelt hat[1]).

§. **18.** Liegt keine auf ein bestimmtes Gift gerichtete Anfrage vor, so ist es Regel, zuerst auf die Klasse von Giften zu untersuchen, von der nach dem Ausfall der Vorproben ein Repräsentant zu erwarten steht. Man braucht dann, wenn die Untersuchung ein positives Resultat ergeben hat, oft nicht weiter auf die Klassen von Giften zu reagiren, deren Abwesenheit nach dem Ausfall der Vorproben wahrscheinlich ist. Es bleibt dann noch ein Rest zur Verfügung, den man, wenn nöthig, zur quantitativen Bestimmung des gefundenen Giftes, oder zur Darstellung grösserer Mengen des Corpus delicti, oder endlich zu weiteren Controllversuchen verwerthen kann.

§. **19.** Ist bei den in 5, 6, 7 und 8 ewähnten Vorproben keinerlei Anzeichen des Vorhandenseins von Ammoniak, Ammoniakderivaten und flüchtigen Alkaloiden, Phosphor, Schwefelmetallen, Chlor, Brom, Jod, ätzenden und flüchtigen Säuren, Alkohol, Aether, Chloroform, ätherischen Oelen, Kampfor, Nitrobezin, Anilinfarben, Pikrinsäure, Metalle erzielt worden, und liegt kein bestimmter Verdacht für eine dieser Substanzen vor, so braucht man auch nicht weiter auf sie zu untersuchen.

B. Verfahren die einzelnen Gifte abzuscheiden und zu erkennen.

Vorbemerkungen.

§. **20.** Schon in §. 14 habe ich angedeutet, wie man in einem Falle, in dem das vorhandene Material möglichst auszunutzen ist, nach und nach in einem und demselben Theile des Objectes auf die grössere Menge zu berücksichtigender Gifte untersuchen kann. Jenem Vorschlage will ich, um meinen Gegenstand möglichst systematisch abzuhandeln und Wiederholungen zu vermeiden, in Betreff der Reihenfolge, in welcher ich die Gifte bespreche, mich anschliessen, sodass sich durch das ganze Buch gewissermassen als leitender Faden ein systematischer Gang der Analyse zieht, der uns wenigstens die wichtigsten Gifte vorführt.

Wir hätten demnach unser Material in vier grosse Gruppen zu ordnen, die sich derart auf einander folgen sollen, dass diejenigen Untersuchungen, durch welche das Object am stärksten verändert wird, in die 3te und solche, welche nur ausnahmsweise angestellt werden, in die 4te kommen.

Jeden Abschnitt werde ich mit allgemeinen Erörterungen über die in demselben zu verweisenden Gifte, die Art ihrer Wirkung und Abscheidung etc. einleiten. Sodann einen Wegweiser zur Unterscheidung der wichtigeren Gruppenglieder und endlich die eingehende Besprechung derselben folgen lassen.

---

[1]) Neues Repert. f. Pharm., Bd. 22, p. 579 (1873).

Specielle Methoden zur Lösung bestimmt formulirter Fragen etc. werde ich an geeigneter Stelle anbringen.

Jedenfalls bleibt es dem Experten überlassen, ob er mit einer Portion seines Materiales den ganzen Gang durchmachen, oder die in §. 14 proponirte Vertheilung desselben und die gleichzeitige Untersuchung auf die Hauptgruppen ausführen will. In letzterem Falle wird er in jedem der vier Abschnitte des Buches den dort behandelten Gegenstand soweit nöthig abgegrenzt finden. Abkürzungen des ganzen Ganges oder seiner einzelnen Theile werden sich nach dem Ausfall der Vorversuche zu richten haben.

I. Gifte, welche durch Destillation des Untersuchungsobjectes abgeschieden werden können.

Allgemeine Bemerkungen.

§. 21. In diesen Abschnitt sind folgende Substanzen zu verweisen: Ammoniak und flüchtige amidische Körper, Anaesthetica (Chloroform, Chloral etc.), Alkohol, Aether und verwandte Flüssigkeiten, flüchtige Oele, Nitrobenzin, flüchtige Säuren, Phenylalkohol und Kreosot, fuselartige Körper, Chlor, Brom, Jod, Phosphor.

Eine Vereinigung derselben ist hier nur durch den Umstand bedingt, dass sie durch ähnliche analytische Operationen aus dem zu untersuchenden Gemenge abgeschieden werden können. Ihre Ungleichheit erklärt es, wenn sich ausser dem auf ihre Abscheidung Bezüglichen über sie kaum etwas gemeinschaftlich Gültiges sagen lässt, es sei denn, dass hervorgehoben würde, wie gerade für diese Körper die Vorversuche mit die wichtigsten Fingerzeige liefern. Für viele derselben wird eine weitere Prüfung unnöthig, wenn der Vorversuch ohne positives Resultat blieb.

§. 22. Wir können diesen Abschnitt in zwei Unterabtheilungen spalten, deren erstere das Ammoniak und die flüchtigen Amide, d. h. Körper umfasst, welche, wenn sie überhaupt vorhanden sind, nur aus alkalisch reagirenden Gemischen abdestillirt werden können. Die zweite grössere Abtheilung würde die übrigen Gruppenglieder aufnehmen, die zwar theilweise auch aus neutralen, ja selbst alkalisch reagirenden Gemischen gewonnen werden können, bei denen es aber zweckmässig ist, vor der Destillation eine kleine Menge verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen, nicht mehr als dass deutlich saure Reaction eintritt.

a. Körper, welche aus alkalischer Flüssigkeit destillirt werden (Ammoniak und Amide).

Ammoniak.

§. 23. Von Vergiftungen mit Aetzammoniak (Liquor s. Spiritus ammonii caustici, Ammonium liquidum), welches als Arzneimittel und als in der Technik verwerthete Substanz zugänglich ist, sind bei Orfila (a. a. O.)

einzelne Fälle mitgetheilt[1]). Neben Vergiftungen nach Einführung der wässrigen oder alkoholischen Lösung des Ammoniaks (Liquor Dzondii) in den Darm, sind auch solche beachtenswerth, in denen das gasförmige Ammoniak eingeathmet wurde und bei denen nach dem Tode eine geringere oder stärkere Affection der Schleimhäute des Respirationsapparates sichtbar wird. Ob mit kohlensaurem Ammoniak, das dem Aetzammon in der Wirkung nahe steht, bereits Vergiftungen bei Menschen vorgekommen, muss ich dahin gestellt sein lassen, ebenso ob sonstige in Medicin oder Technik benutzte Ammoniakverbindungen (Chlorammonium, schwefelsaures, bernsteinsaures, essigsaures Ammoniak, Linimentum ammoniatum etc.) zu solchen Veranlassung gegeben haben. Die Wirkung des Aetzammoniaks[2]) (und kohlensauren Ammoniaks) stimmt im Allgemeinen mit derjenigen der Alkalien überein (§. 529). Es kommt bei ihnen vorzüglich die bedeutende Alkalescenz in Betracht, welche Aetzungen, Entzündungen der Schleimhäute veranlasst. Letztere können bis zum Brandigwerden und zur Perforation vorschreiten. Die Veränderungen, welche der Blutfarbstoff durch Ammoniak erfährt, gleichen nach Bogomoloff und Koschlakoff denen nach Phosphorwasserstoffeinwirkung (§. 149). Das Oxyhaemoglobin wird gelblich, dann gelbbraun, endlich braungrün, während allmählig die Absorptionsstreifen schwinden[3]), das Blut hell und dünnflüssig. Der Hauptunterschied des Ammoniaks von den meisten Giften liegt in seiner Flüchtigkeit. Wenn dieselbe einerseits die örtlichen Wirkungen dieser Substanz minder lange andauern lässt, so gestattet sie andererseits auch die chemische Nachweisung wenigstens dort, wo noch Speisereste vorhanden sind, oder bald nach geschehener Vergiftung Vomiren erfolgte und das Erbrochene zur Untersuchung vorgelegt werden kann. Es wird hier wohl stets neben alkalischer Reaction der starke Geruch des Ammoniaks hervortreten, der ja auch dem kohlensauren Salze eigenthümlich ist. Bei einer Destillation des, wenn nöthig, mit Wasser, besser mit Alkohol, zu dünnem Brei angerührten Objectes wird man ein alkalisch reagirendes Destillat erzielen, welches, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und dann im Wasserbade verdunstet, einen in Alkohol unlöslichen Salzrückstand liefern muss. Man kann die Untersuchung auf Ammoniak mit der auf freie Alkalihydrate, Barythydrat etc. combiniren, indem man das Auskochen mit Weingeist in einer Retorte vornimmt und die sich entwickelnden Dämpfe vorsichtig abkühlt. Das Destillat müsste, wenn genügend lange erwärmt worden, das Ammoniak, der Rückstand in der Retorte die

---

1) Einige neuere Fälle publicirt Thomas im Journ. de Chim. méd., Jahrg. 1869 Mai, p. 208, Stern im Med. Corresp.-Blatt f. Würtemberg, Jahrg. 1868, Nr. 37. Vergl. ferner Arch. f. klin. Med., Bd. 45, H. 3 u. 4. (1869). Stevenson in Guy's Hosp. Rep. T. 17, p. 223. — Vergift. mit Eau de Raspail, siehe bei Tardieu-Roussin (Etude médico legale).

2) Siehe darüber Boehm und Lange im Arch. f. experm. Pathol. u. Pharmakol., Bd. 3, p. 364 u. Funke im Arch. f. Phys., Jahrg. 1874.

3) Centrbl. d. med. Wissensch., Jahrg. 1868. Nr. 39 u. 40.

genannten Hydrate gelöst enthalten. Allerdings kann dem Experimente nur dann Bedeutung zuerkannt werden, wenn dasselbe so bald vorgenommen worden, dass inzwischen nicht alkalische Gährung im Objecte eingetreten sein konnte.

Auch die Eventualität darf nicht aus den Augen gelassen werden, dass die Vergiftung mittelst eines festen Alkalis stattgefunden habe, welches seinerseits wieder auf einzelne Bestandtheile des Objectes (Albuminate etc.) chemisch zersetzend eingewirkt und aus diesen Ammoniak frei gemacht haben kann.

Da bei Vergiftungen mit Ammoniak der Tod oft nicht sogleich, sondern erst nach Stunden oder Tagen eintritt, so wird in den meisten Fällen nach dem Tode weder aus Magen- noch Darminhalt Ammoniak abgeschieden werden können, oder wenigstens, wenn dies auch möglich sein sollte, nicht mehr zu beweisen sein, dass in der That dieses Ammoniak die Ursache des Todes gewesen. Auch andere Vorgänge könnten Gegenwart von freiem Ammoniak in jenen Körpertheilen bedingen und es können bei manchen Leichen in den ersten 24 Stunden, die man in der Regel zwischen Tod und Section verstreichen lässt, schon Zersetzungen eintreten, die Ammoniak liefern. Wenn man auch im Harne und andern Excreten bei Vergiftungen mit Ammoniak die Menge letzterer Substanz oder wenigstens ihrer Salze über das Normale erhöht findet, so ist doch auch dieser Umstand nur mit grösster Vorsicht zu benutzen, da eben der Harn oft sehr bald in alkalische Gährung gelangt, bei der aus dem Harnstoff desselben kohlensaures Ammoniak hervorgeht. Auch krankhafte Vorgänge können eine erhöhte Ammoniak-Absonderung bewirken und namentlich kann als Medicament genossenes Chlorammonium etc. die vermehrte Absonderung hervorgerufen haben.

§. **24.** Hat man Ursache, Ammoniak als Veranlassung einer Vergiftung anzusehen und hat man aus Körpertheilen, Speiseresten oder Erbrochenem, wie oben gezeigt, ein Destillat gewonnen, welches das Gift im freien Zustande enthält, so kann man mit demselben folgende Versuche anstellen.

Die Salzmasse, die nach dem Verdunsten der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit zurückgeblieben ist, giebt, in wenig Wasser gelöst, mit Natronhydrat erhitzt, den deutlichen Geruch nach freiem Amoniak. Ein Stück schwedischen Filtrirpapieres, welches in frisch bereitete wässrige Hämatoxylinlösung (1:100) getaucht worden, sogleich in die Dämpfe gebracht, färbt sich prachtvoll blauviolett[1]). Schwedisches Filtrirpapier, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkt, färbt sich in

---

[1]) Man darf die Flüssigkeit nicht so stark erhitzen, dass sie siedet, weil sonst leicht Natron verspritzen würde, welches letztere ebenfalls auf Hämatoxylin in angegebener Weise wirkt. Sollte die Flüssigkeit zum Sieden gekommen sein, so muss man sie vom Feuer nehmen, das Gefäss lose mit dem Finger verschliessen und erst dann das Hämatoxylinpapier, ohne damit die Wandungen des Gefässes zu berühren, einführen, wenn dieselbe etwas erkaltet ist.

den Dämpfen schwarz, Papier, mit Nessler's Reagens[1]) befeuchtet, bräunlich, ein Streifen feuchten Curcumapapieres braun, rothes Lackmuspapier blau. Etwas grössere Mengen werden mittelst eines in concentrirte Salzsäure getauchten Glasstabes erkannt an den sich bildenden weissen Nebeln von Chlorammonium. Leitet man die Ammoniakdämpfe in verdünnte Salzsäure, oder wendet man zur Sättigung des oben erwähnten ersten Destillates Salzsäure an, so hinterlässt die salzsaure Lösung beim folgenden Verdunsten ebenfalls einen weissen Salzrückstand, der in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist. Letzterer Rückstand, in wenig Wasser gelöst, giebt, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt und zur Trockne gebracht, ein gelbes, dem Kaliumplatinchlorid ähnliches Doppelsalz, welches in Aetherweingeist schwer löslich ist und zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks benutzt werden kann. Dasselbe enthält in 100 Theilen 7,61 Theile Ammoniak. Um Verwechslungen mit Kali vorzubeugen, ist es empfehlenswerth, namentlich dort, wo man aus schon gebildeten Salzen das Ammoniak wieder frei machen will, kein Kalihydrat, sondern, wie oben beschrieben, Natronhydrat anzuwenden. Selbst wenn Spuren von letzterem durch Verspritzen etc. ins Destillat gelangen sollten, werden sie das Resultat nicht stören, sobald man nur so viel Platinchlorid zugesetzt hat, dass dies auch alles Natron in das (in Aetheralkohol lösliche) Natriumplatinchlorid umwandeln kann. Um sicher zu sein, dass aus dem Objecte der Untersuchung alles Ammoniak ins Destillat gelangte, ist es nothwendig die Destillation lange andauern zu lassen. Man kann von Zeit zu Zeit die entwickelten Dämpfe mittelst Hämatoxylinpapier prüfen und muss so lange fortfahren zu destilliren, bis dies nicht mehr von den Dämpfen verändert wird. Zusatz von Alkohol begünstigt den schnellen Uebergang des Ammoniaks in das Destillat. Das Destillat muss in Sublimatlösung weissen Niederschlag geben (§. 15. 1. c.)

§. 25. Da in Speiseresten oder Erbrochenem das Ammoniak durch Säuren theilweise neutralisirt sein kann, so kann es wünschenswerth werden, auch dieses gebundene Ammoniak abzuscheiden. Auch hier ist die Destillation mit Natronhydrat zu empfehlen. Man darf aber nicht vergessen, dass Natronhydrat namentlich in der Wärme auch Albuminate und ähnliche Stoffe so verändern kann, dass ein Theil ihres Stickstoffs in Form von Ammoniak oder diesem ähnlich reagirenden Stoffen entweicht. Gerade in diesem Falle ist möglichst Sorge zu tragen, dass die wässrige Natronlösung nicht im Laufe des Eindampfens so concentrirt werde, dass Zersetzungen zu befürchten sind. Alkoholzusatz ist auch hier zu empfehlen, einmal weil, wie angedeutet, mit den Dämpfen desselben das Ammoniak leichter überdestillirt, dann weil er die Zersetzung der Albuminate in einem gewissen Grade hindert. Es ist das Object mit Wasser zum

---

[1]) Eine wässrige Lösung von 1 Th. Quecksilberchlorid wird mit einer Solution von $2\frac{1}{2}$ Th. Jodkalium in 6 Th. Wasser und dann mit einer Solution von 6 Th. Kalihydrat in 6 Th. Wasser versetzt, endlich auf 36 Gewth. verdünnt.

dünnen Brei zu verwandeln, mindestens $^1/_4$ Volum Natronlauge (1:4) zuzufügen, endlich ein gleiches Volum Alkohol von etwa 90 $^0/_0$. Man lässt kalt einige Stunden stehen und destillirt nur so viel Flüssigkeit ab, dass ihr Volum demjenigen des zugesetzten Weingeistes gleich kommt. Sollte noch Ammoniak im Rückstande vorhanden sein, so versetzt man noch einmal mit gleicher Menge Alkohol und wiederholt die Destillation in angegebener Weise. Zur quantitativen Bestimmung wird das Destillat mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid vermischt, verdunstet und mit dem Rückstande wie oben verfahren.

Ein anderer Weg wäre der, dass man eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz (etwa 10—20 CC.) mit etwa dem doppelten Volum Kalkmilch versetzt, unter eine Glasglocke bringt, unter der sich auch zugleich ein Gefäss mit einer genau gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure (20—50 CC.) (auf ein Liter 4,9 Gramm Schwefelsäurehydrat, d. h. $^1/_{10}$ Aequivalent) befindet. Die Glocke steht auf einer matt geschliffenen Glasplatte und muss den Raum luftdicht schliessen. Nach zwei bis drei Tagen wird durch Rücktitriren mit Natronlauge (auf ein Liter 4,0 Gramm reines Aetznatron) die Menge der ungesättigt gebliebenen Säure bestimmt. Da bei der angegebenen Concentration beider Probeflüssigkeiten dieselben genau gleichwerthig sind, so wird jeder CC., den man von der Natronlauge weniger verbraucht hat, als vorher Säure unter die Glocke gegeben, nur mit 0,0017 multiplicirt zu werden brauchen, um die Menge des vorhandenen Ammoniaks zu zeigen. Als Index bei der Titration dient Lackmustinctur, mit der man die Säure so lange versetzt, bis diese deutlich roth gefärbt ist. Man lässt so lange von der titrirten Natronlauge zufliessen, bis eine blauviolette Farbennuance eingetreten, die einige Minuten constant bleibt und auf Zusatz des nächsten Tropfens der Lauge in ein reines Blau übergehen würde.

Selbstverständlich braucht man, um zu ermitteln, wie viel freies Ammoniak noch in einem Untersuchungsobjecte vorhanden, nur eine Probe desselben ohne Zusatz von Kalkmilch unter die Glocke zu bringen, doch muss man dann durch Einhaltung möglichst niederer Temperatur oder durch Alkoholzusatz Sorge tragen, dass nicht Fäulniss neue Mengen von Ammoniak bilde. Auch hier dient als Absorbens titrirte Schwefelsäure.

Falls man das aus Hydrargyrum amidato-bichloratum abscheidbare Ammoniak nachweisen wollte, in der Absicht, nachdem Quecksilber gefunden, eine Vergiftung gerade mit ersterem Präparate darzuthun, so würde man ebenfalls mit Natronlauge erhitzen müssen, durch dieselbe aber nur einen Theil des vorhandenen Stickstoffs und Wasserstoffs in Form von Ammoniak austreiben (siehe übrigens §. 398).

§. **26.** Als Corpus delicti bei einer Untersuchung auf Ammoniak kann man einen Theil des Platindoppelchlorides einreichen.

§. **27.** Alles bisher Gesagte gilt nur von solchen Vergiftungen, bei denen das Ammoniak in den Darmtractus gelangt war. Für die Nachweisung einer Vergiftung durch eingeathmete Ammoniakdämpfe (Luft in

Räumen, in welchen Guano lagert, in den Reinigungsräumen der Leuchtgasfabriken, in der aber auch Cyanammonium vorkommen kann etc.) kann der Chemiker nur insofern etwas beitragen, als er reichliche Mengen des fraglichen Gases in der Luft derjenigen Räume constatirt, in denen die Erkrankung erfolgte. Qualitativ würde diese Aufgabe dadurch erreicht werden, dass das erwähnte Hämatoxylinpapier, ebenso Papier mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkt, nachdem sie kurze Zeit in der fraglichen Atmosphäre aufgehängt gewesen, die bereits bezeichneten Färbungen annehmen. Will man annähernd quantitativ nachweisen, wie viel Ammoniak vorhanden, so lasse man ein gemessenes Luftquantum durch eine bekannte Menge der zur Bestimmung des Kalihydrates dienenden titrirten Schwefelsäure streichen (§. 538). Man kann den Versuch so ausführen, dass man in eine Woulf'sche Flasche, die etwa zur Hälfte davon gefüllt wird, 50—100 CC. der genannten Säure giesst. Durch den einen Tubulus derselben ist mittelst eines luftdicht schliessenden Korkes ein Glasrohr von nicht zu grossem Lumen geführt, welches bis auf den Boden der Flasche reicht und durch welches das zu untersuchende Luftgemenge eindringen kann. Der zweite Tubulus wird ebenfalls durch einen luftdicht schliessenden Kork mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohre versehen, dessen eines Ende nur gerade durch den Kork hindurchgeht. An dieses Glasrohr befestigt man in passender Weise einen Aspirator, mit dessen Hülfe man durch die Säure langsam Luft hindurchsaugt, indem man sich zugleich genau merkt, wie viel Wasser abgeflossen, d. h. wie viel Luft durch die Säure hindurch gewandert ist. Je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt der Luft an Ammoniak muss man geringere oder grössere Mengen derselben hindurchsaugen. Wenn die Luft wirklich zu ernstlicheren Erkrankungen Anlass gegeben, so dürften 5—10 Liter genügen, die Ammoniakmenge annähernd genau festzustellen. Durch Rücktitriren des Säureüberschusses mittelst Natronlauge (§. 538) bestimmt man schliesslich, wie viel der in den Apparat gegebenen Säure durch Ammoniak gesättigt worden. Jeder CC. Säure, der durch Ammoniak neutralisirt wurde, entspricht 0,017 Gramm. Das Resultat des Versuches ist allerdings nur ein annähernd richtiges; um es zu corrigiren, müsste der Feuchtigkeitsgehalt der Luft und die Tension des Wasserdampfes bei der obwaltenden Temperatur und dem betr. Barometerstande berücksichtigt werden. Das Plus, welches durch diese bei Berechnung des durch den Apparat gewanderten Luftgemenges erzielt wird, wäre in Abzug zu bringen. Indessen wird der bei gewöhnlicher Temperatur angestellte Versuch immer genügen, darzuthun, dass die Luft viel mehr Ammoniak enthält, als gewöhnliche atmosphärische Luft, deren Gehalt an Ammoniak durchschnittlich 1,3—3,3 Theile auf 10 Millionen beträgt.

Bekanntlich erfolgt der Tod nach Einathmung von Ammoniakgas mitunter fast momentan. Es wäre, wenn in solchem Falle die Section bald vorgenommen würde, rathsam, den Chemiker zuzuziehen, damit er versuche, in dem Inhalt der Luftröhre etc. noch Ammoniak darzuthun.

§. 28. Die Aetzammoniakflüssigkeit enthält fast durchgängig 9,75—10 % Ammoniak. Indessen kann Wasser weit mehr aufnehmen. Sie ist farblos, hat ein spec. Gew. gegen 0,96, schmeckt äusserst stark caustisch und besitzt den Geruch des Ammoniaks. Auf Lackmus reagirt sie alkalisch. An der Luft entlässt sie ihr Ammoniak, beim Verdunsten bleibt kein Rückstand. Ueberschüssige Weinsäure giebt farblos krystallinischen Niederschlag, der etwas weniger schwer löslich als das saure weinsaure Kali ist und, mit Kalihydrat erwärmt, Ammoniak entlässt. In Baryt- und Kalkwasser bringt freies Ammoniak und seine Lösung keinen Niederschlag hervor. Mit Weingeist ist Aetzammoniakflüssigkeit in allen Verhältnissen mischbar (Liquor ammonii vinosus) und Weingeist absorbirt auch reichliche Mengen von gasförmigem Ammoniak (Liquor ammonii spirituosus Dzondii). Die durch Schütteln von wässriger Ammoniaklösung mit Oel dargestellten Linimente dunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab; beim Erwärmen wird dasselbe leicht ausgetrieben.

Das kohlensaure Ammoniak (Ammonium carbonicum) des Handels kommt in festen, strahlig krystallinischen, durchsichtigen Massen vor, die sich beim Liegen bald mit einer weissen pulverigen Kruste überkleiden und allmählig ganz zu zweifach saurem Salz zerfallen. An der Luft dunsten sie reichlich Ammoniak ab, auch die wässrige Lösung derselben, die etwa in 3—4 Theilen 1 Theil Salz enthält, giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher beim Erwärmen, davon ab. Beim Erwärmen verflüchtigt sich kohlensaures Ammoniak völlig. Nach Uebergiessen mit Säuren entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure. Die wässrige Lösung trübt Kalk- und Barytwasser. Das Ammonium carbonicum pyro-oleosum ist ein durch Destillation thierischer Stoffe gebildetes, Empyreuma enthaltenes Salz. Der Geruch des Empyreuma wird deutlich hervortreten, nachdem man das Salz mit Schwefelsäure neutralisirt hat. Die Salze des Ammoniums mit Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure sind farblos und gleichen in vielen Eigenschaften den entsprechenden Kalisalzen. Mit Kali- oder Natronlauge erhitzt, geben sie Ammoniak ab. Ihre mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wird durch phosphormolybdänsaures Natron (siehe §. 159, 1.) gelb gefällt.

Flüchtige amidische Substanzen.

§. 29. Was so eben vom Ammoniak gesagt worden, gilt auch von einzelnen solcher flüchtiger Derivate desselben, in denen Wasserstoff als durch organische Radicale vertreten gedacht werden kann (amin- und amidartige Verbindungen).

Viele derselben stehen dem Ammoniak hinsichtlich der Basicität nahe (Methylamin, Trimethylamin etc.), einige kommen ihm in derselben gleich, wenige übertreffen es sogar (Aethylamin). Manche theilen mit dem Ammoniak die Reaction auf Hämatoxylin, Lackmus, Curcuma. Einzelne sind auch durch den Geruch kaum von ihm zu unterscheiden (Methyl-, Aethylamin) und einzelne endlich können wie das Ammoniak durch Zersetzung mittelst Kali- oder Natronhydrat aus Bestandtheilen des pflanzlichen und thierischen Körpers gebildet werden.

Wenn vorläufig Vergiftungen mit hierher gehörigen Stoffen kaum vorgekommen sein dürften und auch kaum Aussicht vorhanden, dass dies sobald geschehen werde[1]), so interessiren sie uns doch, weil sie als Zer-

[1]) Beim Mercurialin, welches mit dem Methylamin isomer ist, wäre am ersten an eine solche Möglichkeit zu denken. — Ueber einige Wirkungen des Methyl-

setzungsprodukte anderer organischer Stoffe auftreten können. Wir wollen in Bezug auf diese Amide hier darauf hinweisen, dass sie grösstentheils schwerer flüchtig als das Ammoniak (einzelne bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, sondern flüssig sind — Trimethylamin) und dass sie, so weit sie bisher untersucht werden konnten, sich von diesem dadurch unterscheiden, dass ihre salzsauren Verbindungen in absolutem Alkohol löslich sind. Letzterer Umstand ermöglicht eine Trennung dort, wo einmal zu befürchten wäre, dass mit abgeschiedenem Ammoniak amidische Stoffe in das Destillat gelangt wären[1]).

Einige der hierher gehörigen Körper gehen auch dann theilweise ins Destillat über, wenn ihn Salze, auch sogar die etwas freie Säure haltenden Lösungen derselben, erhitzt werden. Man muss auf diese Dissociation, die im geringen Grade bei den Ammoniumsalzen selbst bemerkt wird, namentlich bei Untersuchung stark gefaulter thierischer Substanzen vorbereitet sein[2]), um nicht verleitet zu werden, ein flüchtiges Alkaloid anzunehmen.

Strenge genommen, gehören auch das Anilin und die flüchtigen Alkaloide, Nicotin, Coniin etc. hierher. In der That gelingt auch ihre Abscheidung aus Speiseresten, Erbrochenem, Magen- und Darminhalt, ihre Trennung von Ammoniak etc. nach den oben angedeuteten Principien ziemlich gut (vergl. auch Vorproben). Da aber manches von den sogenannten nicht flüchtigen Alkaloiden zu sagende Allgemeine auch für sie gilt und ferner auch die für diese zu besprechenden Abscheidungsmethoden auf sie Anwendung finden, so wollen wir ihre Besprechung bis auf spätere Gelegenheit verschieben.

b. Flüchtige Körper, welche besser aus angesäuerter Mischung abdestillirt werden.

§. **30.** Ist durch die Vorversuche ein in diese Gruppe gehöriger Körper wahrscheinlich gemacht worden, so muss das Object, wenn nöthig, mit soviel Wasser versetzt werden, dass es vollkommen dünnflüssig ist, darauf wird die erforderliche Menge von Schwefelsäure (§. 22) zugefügt, das Gemenge in eine Glasretorte gebracht und, nachdem ein Liebig'scher Kühler angelegt worden, destillirt. Man kann da die Mehrzahl der hier zu berücksichtigenden Flüssigkeit unter 100° C. sieden, oder wenigstens

---

amins cf. Med. Centralbl. Jg. 1869 p. 432. — Ueber die chem. Eigenschaften des Mercurialins siehe Arch. f. Pharm. Bd. 186. p. 55 (1868). Ich hebe von letzteren hervor, dass Mercurialin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, dass sein Oxalat gut krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, dass sein Platindoppelchlorid, welches gleichfalls gut krystallisirt, in Wasser leicht, in Aether und absolutem Alkohol schwer löslich ist und dass sein Chlorid sehr leichtlöslich und regulär krystallisirend ist (vergl. auch §. 267).

[1]) Ueber verschiedene Reactionen um das Ammoniak, Trimethylamin, Nicotin, Coniin, Lobeliin, Anilin zu unterscheiden, vergl. Hager's pharm. Centralhalle B. 7. p. 285 (1866).

[2]) Vergl. Felletar in der ungar. Wochenschr. für Pharm. Jg. 1874.

in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen bei etwas unter 100° übergehen (auch Terpentinöl etc. thut das), das Erwärmen zunächst im Wasserbade vornehmen. Hat man eine Vorrichtung zum Evacuiren (Bunsen's Wasserluftpumpe etc.) zur Hand, so wird es bei vielen Substanzen (Alkohol, Chloroform etc.) sehr zweckmässig sein, die Destillation im luftverdünnten Raume vorzunehmen. Um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, kann man, wenn nicht Chlor oder Verbindungen desselben, Brom, Jod, Phosphor zu erwarten sind, Platinschnitzel in die Retorte bringen. Auch darf man, namentlich wenn solche flüchtige Gifte, welche in Wasser schwer löslich sind (äth. Oele, Nitrobenzin etc.) zu ermitteln sind, durch die im Wasserbade erhitzte Flüssigkeit Wasserdämpfe von 100° leiten, wobei man natürlich auf die Mithülfe der Luftverdünnung verzichten muss.

Sind im Wasser lösliche flüchtige Säuren oder Phenylalkohol, Kreosot u. dergl. zu erwarten, so kann man auch das Erhitzen der Retorte im Chlorcalciumbade vornehmen. In vielen Fällen wird man bei Gegenwart äth. Oele, der Carbolsäure und ähnlicher Körper nur so wenig derselben in das Destillat bekommen, dass sie trotz ihrer Schwerlöslichkeit vom überdestillirten Wasser völlig aufgenommen werden. Man muss dann mit dem Destillate eine Ausschüttelung vornehmen, durch welche der flüchtige Stoff dem Wasser wieder entzogen werden kann. Als Lösungsmittel empfehlen sich zu diesem Zwecke ein möglichst leichtsiedender Petroleumäther und Aether. Selbstverständlich lässt man die Ausschüttelungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunsten, und berücksichtigt den Geruch des Rückstandes, sobald das Lösungsmittel völlig sich verflüchtigt hat.

§. **31.** Man kann versuchen, in den Destillaten nach folgendem Schema den vorhandenen flüchtigen Körper darzuthun.

I. Die übergehenden Dämpfe sind farblos, das Destillat neutral.

1. Schon die ersten Tropfen riechen eigenthümlich spirituös, oder ätherisch, oder obstartig, oder rettigartig.
   - A. Sie sind chlorhaltig; werden die Dämpfe mit Wasserdampf über glühenden Aetzkalk geleitet, so entsteht Chlorcalcium (§. 34).
     - a. Das Destillat liefert, mit weingeistiger Natronlauge und Anilin erwärmt, den Geruch nach Isonitril — **Chloroform.**
     - b. Es liefert kein Isonitril, aber (§. 35) nach der Rectification über Magnesia mit alkoholischer Kalilauge, Chlorkalium — Siedepunkt 85°.

       Elaylchlorür und
       Siedepunkt bis gegen 105°.
       Arans Aether (§. 35).
     - c. Es giebt kein Isonitril und mit alkoholischer Kalilauge kein Chlorkalium — **Chloraethyliden** (ibid.).

B. Im Destillate erzeugt Jod und Kalilauge Jodoform (§. 37).

a. Es giebt mit Platinmohr leicht Aldehyd und Essigsäure.

α. Es riecht nach **Alkohol** (§. 37).

β. Es hat den Geruch des **Aethers**[1]) (§. 39).

γ. Es liefert, in geschlossener Flasche mit Barytwasser erwärmt, Bariumacetat und riecht nach **Essigäther** (§. 42).

b. Es giebt, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt (§. 45), Ameisensäure — **Methylalkohol**[2]).

C. Das Destillat riecht nach Benzin, Steinöl und ähnlichen Körpern, es enthält auf dem Wasser schwimmende Tropfen, die sich abheben lassen.

a. Die möglichst vom Wasser abgetrennte Flüssigkeit liefert mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzin oder Methylabkömmlinge desselben — **Benzin** und verwandte Körper (§. 42).

b. Sie giebt unter diesen Umständen kein Nitrobenzin **Bestandtheile des Petroleums** (ibid.).

D. Das Destillat riecht rettigartig und giebt, mit Ammoniak und Bleizucker erwärmt, schwarzen Niederschlag von Schwefelblei — **Schwefelkohlenstoff** (§. 42).

E. Das Destillat riecht nach faulen Eiern und liefert mit angesäuerter Bleilösung Schwefelblei — **Schwefelwasserstoff** (§. 99).

2. Der fragliche Körper ist schwerer flüchtig, so dass man einen grösseren Theil der Flüssigkeiten abdestilliren und das Destillat mit Petroleumäther resp. Aether ausschütteln muss. Die Ausschüttelungen hinterlassen beim Verdunsten bei Zimmertemperatur

A. Einen Rückstand, der den Geruch eines ätherischen Oeles erkennen lässt (§. 46).

a. Derselbe ist flüssig

α. Man achte auf den Geruch des
Terpentinöles
Sadebaumöles } §. 46.
Bernsteinöles etc.

β. Der ausgeschüttelte Körper riecht bittermandelartig.

---

[1]) Reinster Aether giebt zwar kein Jodoform, aber schon bei der Destillation mit Wasser gehen kleine Mengen desselben in Alkohol über, der die Reaction bewirkt.

[2]) Reinster Methylalkohol giebt ebenfalls kein Jodoform, käuflicher, selbst der, den man als rein verkauft, aber stets.

αα. Er giebt mit Zink und Schwefelsäure Anilin — **Nitrobenzin** (§. 59).

ββ. Er giebt kein Anilin aber an der Luft Krystalle von Benzoësäure — **Bittermandelöl** (§. 46 u. §. 60).

γ. Er wirkt hautröthend oder blasenziehend — **Senföl** (§. 82), **Knoblauchöl** etc.

b. Der Rückstand ist krystallinisch.

α. Schwefelsäure färbt ihn roth — **Ledumcamphor.**

β. Sie färbt nicht roth. Man beachte den Geruch des **Japancamphors** etc. (§. 48).

B. Geruch nach Kreosot, der ausgeschüttelte Stoff erzeugt auf der Haut weisse Flecken.

a. Eisenchlorid und Alkohol färben blau — **Phenylsäure** (§. 62).

b. Sie färben nicht blau, sondern grün — **Kreosot** (§. 64).

C. Rückstand fest, riecht nach Chloral und giebt mit Kalilauge Chloroform — **Chloralhydrat** (§. 36).

D. Der Rückstand hat den Geruch des Fusels, oder das Aroma einer spirituösen Flüssigkeit.

a. Er wird mit Schwefelsäure roth — **Kartoffel- und Runkelrübenfusel (Amylalkohol)** (§. 44).

b. Das Aroma wird durch Schwefelsäure nicht sogleich zerstört **Rum-, Arac-, Cognacarom** (ibid.).

c. Es wird durch Schwefelsäure schnell aufgehoben — **Essenzen des nachgemachten Rums, Aracs, Cognacs** etc. (§. 44).

II. Das Destillat ist farblos und sauer.

1. Es bläuet mit Guajac und Kupfervitriol benetzte Papierstreifen und fällt salpetersaures Silber weiss käsig — **Blausäure** (§. 66).
2. Es bläuet Guajackupferpapier nicht und fällt Silbersalpeter — **Chlorwasserstoff** (§. 567).
3. Es färbt, genau neutralisirt, Eisenchloridlösungen braunroth.

a. Es reducirt in kurzer Zeit Silberlösungen — **Ameisensäure** (§. 577).

b. Es reducirt Silberlösungen nicht — **Essigsäure** (ib.).

III. Das Destillat entfärbt Lackmus und bläuet Jodkaliumstärkepapier — **Chlor, unterchlorige Säure** etc. (§. 111).

IV. Die überdestillirenden Dämpfe sind gefärbt

1. Blauviolett — **Jod** (§. 125)
2. Orange — **Brom** (§. 117)

{ Nur in seltenen Fällen werden aus jod- und bromhaltigen Objecten diese in freiem Zustande erhalten.

V. Die übergehenden Dämpfe leuchten — **Phosphor** (§. 136).

Anaesthetica, Alkohole, ätherische Oele etc.

Allgemeine Bemerkungen.

§. **32.** Die hier genannten Stoffe würden, wo sie zu einer Vergiftung gedient, schon bei der Section oder doch bei der Vorprüfung sich durch ihren Geruch verrathen. Sollte dieser nicht wahrgenommen werden, so dürfte es nur dann nothwendig sein, auf sie weiter zu untersuchen, wenn an der Todesart kein Zweifel besteht und durchaus gewünscht wird, eine Spur des Giftes in Theilen des Körpers, etwa im Blute, darzuthun. Es hat dies umsomehr Werth, als nach Versuchen verschiedener Forscher es als erwiesen betrachtet werden kann, dass wenigstens Chloroform, Aether und Alkohol als solche in die Blutbahn gelangen und durch den Körper vertheilt werden. Es scheint für den Alkohol auch erwiesen zu sein, dass Hirn, Leber, aber auch andere Organe des Körpers von ihm dem Blute zu entziehen vermögen, so dass er sich in diesen Organen bis zu einer gewissen Grenze anhäuft[1]). Ebenso lässt es sich für den Alkohol wohl nicht leugnen, dass er theilweise als solcher wieder den lebenden Körper verlässt. Lungen und Haut (Nieren) scheinen hier besonders die Abscheidung zu vermitteln. Jedenfalls wird aber die grössere Menge des in den Körper geführten Weingeistes in diesem zersetzt und auch vom Aether und Chloroform[2]) dürfen wir wohl etwas Aehnliches behaupten. Es leuchtet ein, dass es für den Ausfall einer chemischen Untersuchung auf diese Stoffe nicht gleichgültig sein kann, ob der Tod bald nach geschehener Einführung des Giftes erfolgte, oder ob derselbe erst nach längerer Zeit, etwa einigen Tagen, eintritt. In letzterem Falle kann bereits das ganze in den Körper gelangte Quantum wieder zersetzt oder eliminirt sein. Meistens dürfte auch nur dann Aussicht sein, eine dieser drei Substanzen nachzuweisen, wenn die Untersuchung unmittelbar nach dem Tode geschehen kann. In Leichen, die bereits in Fäulniss übergegangen, ist die Prüfung auf sie völlig nutzlos. Liegt einmal die Vermuthung einer Vergiftung mit ihnen[3]) vor, so muss auf das Sorgfältigste darauf Bedacht genommen werden, dass das zu untersuchende Object sogleich gut verschlossen und dass die Untersuchung selbst schleunigst vorgenommen werde. Für die Untersuchung kann in

---

[1]) Vergl. Schulinus „Untersuchung über die Vertheilung des Weingeistes im Thierkörper". Dissert. Dorpart 1865; auch eine Mittheilung desselben im Arch. f. Heilk., 1866, p. 97; ferner Sulzynski „Ueber die Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Aethers". Dissert. Dorpat 1865.

[2]) Nach Chloroformnarkose findet sich im Harn ein Körper, welcher gegen alkalische Kupferlösung wie Glycose wirkt, ohne die übrigen Reactionen derselben zu theilen. Möglich, dass es dieselbe Substanz ist, welche kürzlich von Musculus und Mermé nach Chloraldarreichung im Harne erkannt worden.

[3]) Es kann hier in Bezug auf Alkohol nur von dem Fall die Rede sein, dass einmal in Folge unmässigen Genusses von Spirituosen ein plötzlicher Tod erfolgte, oder dass ein Weingeist von solcher Stärke genossen, dass derselbe in Folge seiner Wirkung auf die Albuminate etc. den Tod herbeiführte.

diesen Fällen neben dem Inhalt und den Wandungen des Magens und oberen Darmes auch das Blut und die blutreichen Organe, namentlich auch das Hirn verwendet werden.

Chloroform, Elaylchlorür, Aran'scher Aether etc.

§. **33.** Die Prüfung auf Chloroform etc. beginnt, wie gesagt, mit einem Destillationsversuche, bei dem man sich bemüht, möglichst viel der vermutheteten Substanz ins Destillat zu bringen. Da Albuminate, namentlich einzelne Bestandtheile des Blutes, mit grosser Energie Chloroform zurückzuhalten vermögen, so muss die Destillation lange andauern und empfiehlt es sich ausserdem, bei derselben einen Luftstrom durch die destillirende Flüssigkeit zu leiten, oder dieselbe im luftverdünntem Raume vorzunehmen (siehe §. 30).

Ist es gelungen, ein Destillat zu gewinnen, in dem man den einen oder andern der hier vorliegenden Körper vermuthen darf, so wären zur Bestätigung folgende Reactionen in Anwendung zu ziehen.

Zunächst wäre für alle drei Stoffe der Geruch zu beachten, der bei jedem derselben so charackteristisch ist, dass er kaum zu verkennen sein dürfte. Sodann wäre für alle drei die neutrale Reaction bemerkenswerth, die allerdings im Destillate durch fremde Körper maskirt werden kann.

§. **34. Chloroform**[1]) ist farblos, durch Schwerlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Alkohol und Aether ausgezeichnet. Sein Geschmack ist süsslich. Siedepunkt = 62° C. Sp. Gew. = 1,5. Entzündet, verbrennt es schwierig mit grün gesäumter Flamme.

Sein Dampf, mit Wasserdampf und Luft über glühenden Aetzkalk geleitet, wird völlig zersetzt, indem alles vorhandene Chlor an den Kalk tritt und durch die Reaction mit Silbersalzen, nachdem der Kalk in reiner Salpetersäure gelöst worden, constatirt werden kann. Schmiedeberg[2]) hat für die Untersuchung von Blut und die quantitative Bestimmung des in demselben befindlichen Chloroforms folgenden Apparat empfohlen:

„Eine an beiden Enden offene, etwa 24—26 Cm. lange Röhre von schwer schmelzbarem Glas, welche 10—12 Mm. Durchmesser im Lichten hat, wird 5—6 Cm. von einem Ende mit einem Propf von Asbest versehen und der mittlere Theil bis auf 5—6 Cm. vom anderen Ende mit linsen- bis halb erbsengrossen Stücken Aetzkalk[3]) gefüllt. Dieses letztere Ende wird mittelst eines Korkes geschlossen, in dessen Durchbohrung eine 16—18 Cm. lange, 4 Mm. dicke silberne Röhre in der Weise eingefügt ist, dass der innerhalb der Glasröhre liegende Theil mit seinem Ende

---

[1]) Eine Zusammenstellung aller wichtigeren Arbeiten über Chloroform, Aether etc. hat Köhler 1869 und 1870 in den Jahrbüchern f. Med. Bd. 142, p. 209 u. Bd. 145, p. 305 publicirt.

[2]) „Ueber die quantitative Bestimmung des Chloroforms im Blute". Inaugural-Dissert. Dorpat 1866, p. 19. vergl. auch Arch. f. Heilk. B. 8 p. 273.

[3]) Der zu diesem Zweck nöthige Kalk muss durch Glühen von reinem, chlorfreiem, kohlensaurem Kalk (am besten aus reinem, salpetersaurem Kalk gefällt) bereitet werden. Selbst Marmor ist nicht rein genug.

die Kalkstücke erreicht, so dass die Mündung von diesen locker umgeben wird. An jenes Ende, welches den Asbestpfropf enthält, wird mittelst eines durchbohrten Korkes eine kurze Glasröhre gefügt. Das derartig hergerichtete Verbrennungsrohr wird mit der Silberröhre nach vorne in einen Liebig'schen Verbrennungsofen gelegt und der Theil, welcher den Kalk enthält, von zwei Schirmen eingeschlossen, um später ins Glühen gesetzt zu werden. Zur Aufnahme der auf Chloroform zu untersuchenden Substanzen dient ein Ballon, dessen Grösse sich nach der Menge der Flüssigkeit richtet, der aber, wenn diese Blut ist, das vier- bis fünffache Volum des letzteren zu fassen im Stande sein muss, weil sonst der durch den Luftstrom erzeugte Schaum trotz einer an diesen Ballon sich anschliessenden Vorlage in das Verbrennungsrohr gelangen würde. Diese Vorlage, die von einem Ballon von 150—200 CCm. Inhalt gebildet wird, steht mit der Silberröhre in Verbindung und wird bei der Destillation in allen Fällen auf einer Temperatur von 65—70° C. erhalten, was den Zweck hat, hier einen Theil der Wasserdämpfe zu verdichten, wenn bei Siedehitze destillirt wird, ohne dass eine Verdichtung von Chloroformdämpfen eintreten kann. Von den rechtwinklig gebogenen Glasröhren, welche die Verbindung der einzelnen Theile vermitteln, geht das Zuleitungsrohr des Destillationsballons bis auf den Boden desselben herab, so dass der Luftstrom, welcher zweckmässig mittelst eines mit dieser Röhre in Verbindung stehenden Gasometers hervorgebracht wird, die im Ballon befindliche Flüssigkeit durchstreichen, sodann durch eine Röhrenverbindung, die in der Vorlage etwas unterhalb der Mitte derselben mündet, in diese und von hier in die Verbrennungsröhre gelangen muss, wo die mit demselben fortgeführten Chloroformdämpfe zersetzt werden."

Die Menge des, wie oben beschrieben, gewonnenen Chlorsilbers würde ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Chloroforms gewähren. 143,5 Theile Chlorsilber entsprechen 39,83 Theilen Chloroform.

Die eben genannte Methode gestattet die Ermittelung des Chloroforms weit sicherer als die früher von Lallemand, Perrin und Duroy veröffentlichte[1]).

§. **35.** Sollten einmal das Elaylchlorür (Aetylenchlorid, Liquor hollandicus), das Aethylidenchlorid oder der sogenannte Aran'sche Aether (Aether anaestheticus Aran), die ebenfalls als Anaesthetica hie und da benutzt werden, vorkommen, so würde die Abscheidung dieser derjenigen des Chloroforms analog sein. Wenn diese Stoffe auch in ihrem Aeusseren dem Chloroform einigermassen ähnlich sind, so unterscheiden sie sich von demselben und unter einander doch durch folgende Eigenschaften. Elaylchlorür siedet bei 85°, Aether anaestheticus gegen 105° C. Diese beide werden ferner beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt, was beim Chloroform nicht der Fall ist (Elaylchlorür giebt hiebei

[1]) Vergl. Du rôle de l'alcool et des anesthétiques dans l'organisme recherches expérimentales. Paris. Chamerot. 1860.

Entwickelung von Aethylengas). Als Zersetzungsprodukt tritt Chlorkalium auf, dessen Gegenwart in der alkoholischen Flüssigkeit mit Silbersalpeter dargethan werden kann. Das Chloraethyliden siedet zwar gleichfalls bei 60°—62° und es wird auch durch alkoholische Kalilauge schwer angegriffen, es giebt aber auch nicht (ebenso wenig wie Elaylchlorür) die so sehr charakteristische Isonitrilreaction des Chloroforms.

Letztere besteht darin, dass man einige Tropfen des auf Chloroform zu untersuchenden Fluidums mit etwas Anilin und alkoholischer Natronlauge schwach erwärmt. Es tritt ein höchst unangenehmer Geruch ein, den Jeder, der ihn einmal wahrgenommen hat, leicht als den des Isonitrils wieder erkennt. In letzterer Reaction kommen das Bromoform, Jodoform und Chloral mit dem Chloroform überein.

Sollte man von den vier Anaestheticis einmal einige Tropfen gewinnen können, so möge man einen Theil derselben als Corpus delicti vorlegen.

§. **36.** Es ist behauptet worden, dass das Chloralhydrat im Blute gleichfalls zu Chloroform umgesetzt werde. Wäre dem so, so würde dem Gerichtschemiker die Frage vorgelegt werden können, ob nachgewiesenes Chloroform in den Körper als solches oder als Chloral gelangte. Ich war a priori geneigt, die Umwandlungen zu bezweifeln und inzwischen im Almén'schen Labaratorium und von Andern angestellte Versuche[1]) haben mich in dieser Meinung bestärkt. Die Alkalescenz des Blutes kann nie so bedeutend werden, dass bei der herrschenden Temperatur die Umsetzung vor sich gehen könnte. Auch bei der Destillation unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird sich kein Chloroform bilden. Dagegen würde bei einer unter Zusatz von Natronhydrat vorgenommenen Destillation das Chloral zu Chloroform werden. Letzteres bezeichnet uns den Weg, den wir zu betreten haben, wenn die Frage, ob im Blute oder Mageninhalte eines Vergifteten Chloral vorhanden, uns vorgelegt worden. Man überzeugt sich zunächst, dass Destillation des angesäuerten Objectes kein Chloroform liefert und destillirt dann die alkalisch gemachte Mischung.

Das Chloral hat die Eigenschaft sich theilweise mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen (§. 31); es kann aus wässrigen Lösungen durch Petroleumaether oder besser Aether ausgeschüttelt werden und hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösungen in letzteren Flüssigkeiten mitunter krystallinisch. Der krystallinische Rückstand färbt sich, wenn das Chloral nicht ganz rein war, mit Pfeffermünzöl violett, er wird durch nicht zu verdünnte Natronlauge sogleich zu ameisensaurem Natron und Chloroform zerlegt, von denen ersteres durch die Reactionen gegen Silbernitrat und gegen Eisenchlorid erkannt werden kann (§. 577). Da die Zersetzung mit einer Natronlauge von der Concentration der Normallauge (§. 538) glatt und fast momentan verläuft, so kann man auf Grundlage derselben nach

---

[1]) Upsala Läkarefor. Förhand. Jg. 1871.

V. Meyer und Haffter[1]) das Chloral quantitativ bestimmen. Man versetzt mit überschüssiger Lauge und bestimmt den Natronüberschuss durch Rücktitriren. 1 CC. Normallauge entspricht 0,1655 Grm. Chloralhydrat. Wenn Chloralhydrat in Begleitung einer Säure abgeschieden worden, so kann diese ohne Schaden durch reinen kohlensauren Kalk beseitigt werden, bevor man titrirt.

Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Benzin.

§. **37.** Zum Nachweis von Alkohol und Aether hat man das Verhalten dieser Flüssigkeiten gegen ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure benutzt, welches sie beim Erwärmen, selbst dort, wo sie nur in geringer Menge mit viel Wasser zusammen vorliegen, intensiv grün färben. Aber zu derselben Reaction sind auch eine grosse Menge anderer flüchtiger organischer Stoffe geeignet. Es kann dieser Prüfungsmethode nur dann Werth beigelegt werden, wenn es gelingt, auch vor Anstellung des Versuches durch den Geruch nach Alkohol oder Aether, und ebenso später durch den Geruch nach Aldehyd oder Essigsäure, den durch die Oxydation aus beiden entstehenden Zersetzungsprodukten, untrügliche Anzeichen, dass einer der fraglichen Stoffe vorhanden sei, zu erlangen. Dasselbe gilt von der Brennbarkeit beider, die sich beim Alkohol durch wenig leuchtende, blaue, nicht russende Flamme, beim Aether durch mehr leuchtende, etwas russende Flamme bethätigt.

Nach Taylor[2]) werden in einem Glasrohre befindliche (vorher ausgeglühte) Asbestfasern mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und einer Solution von saurem chromsaurem Kali befeuchtet, worauf man die Dämpfe der abdestillirten alkoholischen Flüssigkeit durch das Rohr wandern lässt. Es müsste die grüne Farbe des Chromoxydsalzes und der Aldehydgeruch bemerkt werden. Wäre etwa in einem Untersuchungsobjecte Schwefelwasserstoff und hätte dieser eine ähnliche Reduction der Chromsäure verschuldet, so würde man ihn dadurch nachweisen können, dass man eine Probe des (nicht mit der Chrommischung in Berührung gekommenen) Destillates mit wenig Kali versetzt und das Gemisch zu einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium fügt. Es müsste dann die Reaction der löslichen Sulfurete gegen dieses Reagens hervortreten (siehe §. 102).

Etwas des alkoholhaltigen Destillates (§. 31) kann man auffangen und unter eine Glasglocke bringen, unter der sich reiner Platinmohr befindet; auch hier würde der Geruch nach Aldehyd, beziehungsweise Essigsäure, allmählig hervortreten. Diese Reaction kann auch benutzt werden, wo man entscheiden will, ob ein zur Prüfung vorgelegtes ätherisches Oel

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 6. p. 600 (1873). Die $^1/_{10}$ Normallauge zersetzt selbst in der Wärme schwer vollständig.

[2]) Cfr. „On Poisons". Vol. II. p. 642.

Alkohol enthalte. Um sehr geringe Mengen von Alkohol, namentlich im Blute oder in Organen des menschlichen Körpers aufzusuchen, empfiehlt Buchheim [1]) folgendes Verfahren. Der verkleinerte Körpertheil wird in eine tubulirte Retorte gebracht, die höchstens zur Hälfte davon gefüllt wird; ist seine Reaction sauer, so muss durch Zusatz der nöthigen Menge verdünnter Kalilösung eine völlig neutrale Reaction herbeigeführt werden. Die Retorte wird in ein Wasserbad oder Chlorcalciumbad so eingelegt, dass ihr Hals nur wenig geneigt ist. Der Hals wird so weit abgesprengt, dass man bequem ein Schiffchen aus Platin oder Porzellan (wie diese in der organischen Elementaranalyse gebraucht werden) einschieben kann. In das Schiffchen wird etwas Platinmohr gebracht, an jedes Ende desselben wird ein mit Wasser befeuchtetes Stück blaues Lackmuspapier gelegt, so dass ihr Ende den Platinmohr berührt, das ganze Schiffchen bis zu der Stelle vorgeschoben, wo der Hals der Retorte in den Bauch übergeht. Dann erwärmt man das Wasser- oder Chlorcalciumbad durch eine untergesetzte Lampe. Sobald sich die ersten Tropfen im Hals der Retorte zeigen, müsste, falls Weingeist vorhanden wäre, dieser dorthin gelangt sein und hier durch Platinmohr zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt werden. Es müsste dann das Lackmuspapier hinter dem Schiffchen geröthet werden, während das vor demselben befindliche Stück ungeröthet bliebe.

Ist es möglich, bei dieser Gelegenheit wenn auch nur einen Tropfen essigsäurehaltiger Flüssigkeit zu erlangen, etwa dadurch, dass man später den Platinmohr mit Wasser auswäscht, so möge man folgenden Versuch nicht unterlassen. Man neutralisirt die Lösung mit Kali und trocknet nach Zusatz von einigen Körnchen arseniger Säure vorsichtig aus. Der trockne Rückstand wird im Glasröhrchen (vergl. Arsen §. 360) erwärmt, um womöglich den Geruch nach Kakodyl zu bekommen, der selbst bei sehr geringen Mengen von Essigsäure nicht ausbleiben wird.

Die Probe mit der Chromsäuremischung, sowie die mit Platinmohr würden auch bei Abwesenheit von Alkohol eintreten, falls etwa Aether vorhanden wäre, und haben deshalb nur bedingungsweise Werth.

Eine sehr empfindliche Reaction für Alkohol ist die von Lieben empfohlene Jodoformprobe [2]). Destillate, in denen nur Spuren von Alkohol vorhanden sind, geben mit etwas Kalilauge und soviel Jod, dass die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt bleibt, versetzt, in kurzer Zeit einen gelblich krystallinischen Niederschlag, den man unter dem Mikroskop als aus mehr oder minder gut ausgebildeten hexagonalen Tafeln bestehend, erkennt. Wenn man an dieser Reaction etwas auszusetzen hat, so ist es erstens die übergrosse Empfindlichkeit und zweitens, dass sie auch bei vielen anderen Stoffen eintritt. Selbst bei solchen Körpern, welche wie Aether im reinen Zustande kein Jodoform geben, brauchen nur Spuren von Alkohol

---

[1]) Ch. Ctrbl. 1854 p. 428. Vergl. auch „De demonstratione spiritus vini in corpus ingesti". Dissert. Inaug. Autore E. Strauch. Dorpat 1852.

[2]) Annal. d. Chem. und Pharm. Suppl. 7 p. 218 u. p. 377.

(und wo kauft man einen Aether ohne solche?) beigemengt zu sein, um sie hervorzurufen. Lieben macht selbst darauf aufmerksam, dass er mitunter im Destillate alkoholfreien Harnes die Reaction erhielt. Mit dem Destillate normalen Menschenblutes habe ich dieselbe nicht erlangt, wohl aber häufiger mit dem aus menschlichen Leichen gewonnenen Blute, wenn vor dem Tode Weingeist genommen war.

Eine andere weniger empfindliche Probe hat Berthelot kürzlich beschrieben. Flüssigkeiten mit geringen Mengen Alkohol zersetzen Chlorbenzoyl sogleich zu benzoësaurem Aethyl. Letzteres wird durch Kalilauge nicht zersetzt, während sie das überschüssige Chlorbenzoyl zersetzt. Der Geruch des benzoësauren Aethyls tritt bei Verdünnungen 1 : 100 sehr deutlich, schwach selbst bei 1 : 1000 ein.

§. **38.** Sollten Alkohol und Aether einmal in grösserer Menge zu erwarten sein, dann würde sich der Versuch empfehlen, durch Rectification der zuerst gewonnenen wasserreichen Destillate mit Chlorcalcium oder Aetzkalk erstere in concentrirtere Form zu bringen, um sie in dieser dem Richter vorzulegen.

§. **39.** Der Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit, die bei stärkster Abkühlung nur dickflüssig wird. Mit Wasser ist er in allen Verhältnissen mischbar, wobei Contraction eintritt. Er hat bedeutendes Lösungsvermögen für viele Stoffe. Sp. Gew. des wasserfreien Alkohols bei 20^0 = 0,791. Siedepunkt desselben = 78,41 (bei 760 Mill.). Sp. Gew. des Dampfes = 1,613.

Wird Alkohol auf trockne Chromsäure getröpfelt, so entzündet er sich, indem diese zu Chromoxyd reducirt wird.

Die verdünnte wässrige Lösung des Weingeistes giebt mit unterchlorigsauren Salzen (Chlorkalk) Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt, je nachdem sie in geringerer (9 Säure auf circa 5 Alkohol) oder grösserer (4 auf 1) Menge vorhanden ist, entweder in Aether oder in ölbildendes Gas. Osmiumhypersäure wird durch Weingeist reducirt. Kalium und Natrium lösen sich in Alkohol unter Entwickelung von Wasserstoff, indem eine anfänglich farblos krystallinische Masse (Alkoholat des betreffenden Metalles) entsteht, die bald bräunlich wird. Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff, in Alkohol gelöst, wandeln in krystallinisches xanthogensaures Kali um (vergl. §. 42) und dieses wird durch Kupfervitriol gefällt.

Der Aether ist wasserhell, dünnflüssig. Wasserhaltiger krystallisirt bei circa — 31^0 C. Sp. Gew. = 0,7155 (bei 20^0). Siedepunkt (bei 760 Mill.) = $35{,}66^0$ C. Sp. Gew. des Dampfes = 2,58. Aether ist in 9 Theilen Wasser löslich und löst selbst $^1/_{36}$ desselben. Mit Alkohol mischt er sich in allen Verhältnissen.

§. **40.** Der flüchtige Charakter beider, die Schwierigkeit, die es hat, kleine Mengen Alkohol und Aether rein zu gewinnen, bringen es mit sich, dass eine quantitative Bestimmung unmöglich wird. Höchstens könnte man aus dem spec. Gewicht der wasserhaltigen Destillate sich Rückschlüsse auf die Menge des in ihnen vorhandenen Alkohols erlauben.

§. **41.** Die Beurtheilung der Frage, ob der Weingeist, den man aus einer Leiche abgeschieden, in so concentrirter Form in den Körper

gelangte, dass durch diese der Tod bedingt war, wird vorzugsweise dadurch zu lösen sein, dass man die Beschaffenheit der Schleimhäute im Oesophagus und Magen berücksichtigt; ob hier Anzeichen vorhanden, die eine unter Einfluss des starken Alkohols geschehene Coagulation (Schrumpfung des Epithels) beweisen können.

Ist Alkohol irgendwo nachgewiesen, so fragt es sich, ob derselbe nicht im Untersuchungsobjecte aus früher vorhanden gewesenen Stoffen nachträglich habe entstehen können (Zucker etc.). Die Möglichkeit einer solchen Entstehung kann für Speisereste, Erbrochenes u. dergl. nicht ganz geläugnet werden. Der Beweis, dass dies geschehen, ist sehr schwierig, denn die mit dem Alkohol entstehende Kohlensäure und zugleich vorhandene Hefezellen, können auch in alkoholfreien Objecten anwesend sein.

Ob bei der Fäulniss, die nach dem Tode in einzelnen Organen des thierischen Körpers eintritt, normal oder abnorm Alkohol entstehe, scheint noch nicht endgültig festgestellt zu sein. In einzelnen Fällen (Harn) ist das Entstehen wohl kaum zu leugnen.

§. 42. Auch andere flüchtige Stoffe könnten durch Destillation, wie sie zum Nachweisen des Alkohols und Aethers angewendet wird, isolirt werden, z. B. das Benzin und der Petroleumäther, ebenso Essigäther (Aether aceticus, Naphta aceti), ferner Schwefelkohlenstoff (Carboneum sulfuratum, Alkohol sulfuris), Methylalkohol, Spiritus nitrico- und muriatico-aethereus, Amylnitrit etc.

Ueber das Benzin möge hier so viel gesagt sein, dass, wenn auch hie und da behauptet worden, dass dasselbe gesundheitsgefährlich sei, doch andererseits sehr viele Beobachtungen vorliegen, nach denen verhältnissmässig grosse Gaben dieses Stoffes ohne Schaden vertragen werden, oder doch nur vorübergehende Störungen hervorbringen. (Vergl. z. B. Mosler's Helminthologische Studien, 1864, p. 69, und Berliner klin. Wochenschr. 1864, p. 317, ferner Perrin in L'Union méd. 1861, p. 92, und Pappenheim's Handbuch der Sanitätspolizei, Suppl. 1864, p. 272.) — Sollte man einmal in den Fall kommen, das Benzin nachweisen zu müssen, so wird es bei der Destillation als eine farblose, im Wasser unlösliche und auf demselben schwimmende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit übergehen. Mit Hülfe einer Bürette vom Wasser getrennt, mit rauchender Salpetersäure behandelt, muss es sich in das durch seinen bittermandelähnlichen Geruch ausgezeichnete Nitrobenzin umwandeln, das beim Verdünnen des rothbraun gewordenen Salpetersäuregemisches sich als gelbliches Oel am Boden abscheidet. Durch letztere Reaction würde sich Benzin vom Petroleumäther, dem leichter siedenden Antheile des Steinöles, unterscheiden, welcher im übrigen leicht mit ihm verwechselt werden könnte. Dieses letztere vermag übrigens nicht Asphalt zu lösen, der in Benzin löslich ist. Benzin siedet bei 80—81° C., Petroleumäther beginnt schon früher zu sieden. Vergift. mit Petroleum, siehe auch Repert. f. Pharm. Bd. 23, p. 628 (Schroff). Die höher siedenden Bestandtheile des Petroleum dürfen wohl kaum zu den Giften gerechnet werden. Es sind Fälle bekannt, wo sie ohne Schaden in grosser Menge ertragen wurden.

Der Essigäther zeichnet sich durch erfrischenden Obstgeruch aus. Er ist farblos, dünnflüssig, reagirt neutral. Sp. Gew. = 0,90. Siedepunkt = 74° C. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Barytwasser in verschlossenen Gefässen wird er zu Alkohol und essigsaurem Baryt zerlegt. Letzteres Salz muss, ausgetrocknet, mit wenig arseniger Säure erhitzt, den bekannten Kakodylgeruch

entwickeln. Essigäther ist in etwa 10 Vol. Wasser löslich, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmen (Rettig-) Geruch und süsslichem Geschmack. Am Lichte zersetzt er sich langsam, indem Schwefel frei wird, der sich im unzersetzten Antheile auflöst. In Wasser ist er schwer löslich, mit Alkohol mischbar. Er löst viele Stoffe. Sp. Gew. = 1,293 (bei 0°). Siedepunkt = 47° C. Alkoholische Bleizuckerlösung färbt er schwarz, in ätherischer Lösung von Triäthylphosphin veranlasst er Abscheidung eines rothen, krystallinischen Niederschlages. Letztere Reaction verdient Beachtung, wenn Schwefelkohlenstoff in Luftgemengen, Luft in Kautschukfabriken nachgewiesen werden soll. Mengt man Schwefelkohlenstoff mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht xanthogensaures Kali (§. 39), dessen mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit Kupfervitriol goldgelben Niederschlag bildet. Wasser zersetzt bei 140—160° zu Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Entzündet verbrennt Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und schwefliger Säure.

§. 43. Ist eine Vergiftung mit Weingeist nachgewiesen worden, dann kann die Frage aufgeworfen werden, ob die genossene alkoholische Flüssigkeit nicht fremde Stoffe enthalten habe, denen ein Theil der tödtlichen Wirkung, oder denen dieselbe vorzugsweise zugeschrieben werden müsse.

Derartige fremde Stoffe könnten theilweise von einer mangelhaften Reinigung der alkoholischen Flüssigkeit hergeleitet werden (Fusel), theilweise könnten sie in betrüglicher Absicht beigemischt sein (Methylalkohol), theilweise endlich Zusätze darstellen, die man einen alkoholhaltigen Getränke gemacht, in der Absicht, ihm ein bestimmtes Aussehen, bestimmten Geschmack oder gewisse Wirkungen zu ertheilen. In die Klasse dieser Zusätze sind die Farben zu stellen, die man zum Färben von Liqueuren verwendet, die ätherischen Oele und verwandte Stoffe, mit denen man sie versetzt, endlich würden wir hierher auch gewisse bittere medicamentöse Stoffe, wie z. B. Aloë, Lärchenschwamm, Myrrha u. dergl. rechnen müssen, auf deren Vorhandensein in gewissen bitteren Schnäpsen sich die Aufmerksamkeit der Behörden gerichtet hat.

§. 44. Fuselartige Verunreinigungen, die einem Weingeist von dem Rohmaterial, aus dem er dargestellt worden, anhaften, lassen sich selbst dort, wo grössere Mengen der alkoholischen Flüssigkeit zur Untersuchung vorliegen, schwer chemisch constatiren. Wenn auch oft der Geruch solcher Proben über die Anwesenheit der fremden Substanz ausser Zweifel lässt, so ist letztere doch meist in zu geringer Menge vorhanden, um isolirt werden zu können.

Am leichtesten dürfte noch der Nachweis des Kartoffelfuselöles (Amylalkohols) gelingen, da dieses in Folge seines hohen Siedepunktes (132°) ziemlich leicht vom Weingeist getrennt werden kann. Er ist ausser durch seinen Geruch durch die Fähigkeit charakterisirt, beim Erwärmen mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Baldriansäure überzugehen. Letztere mit Natron gesättigt, das trockne Salz mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, liefert den bekannten Geruch nach Himbeeräther.

Bei einer Probe Weingeist, die nach dem Tode aus einer Leiche gewonnen, wird der chemische Nachweis eines Fuselgehaltes aus bereits früher angegebenem Grunde wohl stets unmöglich sein. Bei einigen dieser Stoffe kennen wir überhaupt die chemische Natur zu wenig, um über sie urtheilen zu können. Nur für einzelne Handelssorten von weingeistigen Flüssigkeiten hat man Reactionen aufgefunden, aus denen man mit einiger Sicherheit schliessen kann, ob sie wirklich vorliegen. So färbt sich ein aus Kartoffeln oder Runkelrüben bereiteter Weingeist, wenn der Fusel nicht völlig entfernt worden, röthlich, wenn man auf 3 Vol. Weingeist 1 Vol. concentrirte Schwefelsäure mengt. Spiritus aus Wein und Korn und reiner Alkohol sollen unter diesen Umständen farblos bleiben, oder, wenn sie längere Zeit in Fässern gelagert haben, bräunlich gefärbt werden. So sollen ferner ächter Rum und Cognac ihr Aroma nicht einbüssen, wenn man auf 10 Vol. derselben 3 Vol. concentrirte Schwefelsäure mengt, während gefälschter Rum (Faconrum) etc. sein Aroma unter solchen Bedingungen einbüsst.

Methylalkohol.

§. 45. Um Weingeist auf einen Zusatz von Methylalkohol (Holzgeist) zu prüfen, ist wohl das beste Verfahren folgendes. Man löst $1^1/_4$ Gramm saures chromsaures Kali in $1^1/_4$ Gramm Wasser, mischt ferner 30 Tropfen des fraglichen Weingeistes mit 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und mengt beide Flüssigkeiten mit einander. Nach 10 Minuten wird mit Kalk neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit essigsaurem Blei versetzt, so lange ein Niederschlag erfolgt. Auch dieser wird abfiltrirt, das Filtrat auf $7^1/_2$ Grm. verdunstet, in einem Reagensglase mit etwas Essigsäure und salpetersaurem Silberoxyd bis fast zum Sieden erhitzt. Wäre Methylalkohol vorhanden gewesen, so hätte im ersten Theil der Arbeit Ameisensäure entstehen müssen, die ihrerseits das salpetersaure Silberoxyd reducirt. An den Wandungen des Glases müsste sich ein Anflug von metallischem Silber gebildet haben, der nach dem Ausgiessen der Flüssigkeit und dem Ausspülen mit reinem Wasser deutlich hervortreten würde. Diese Probe wird sich mitunter auch dort anwenden lassen, wo man entscheiden soll, ob eine bei den früher beschriebenen Versuchen aus Körpertheilen abdestillirte Flüssigkeit Alkohol oder Holzgeist sei, wenigstens insofern als durch sie das Vorhandensein von Holzgeist, nicht aber des (Aethyl-) Alkohols neben ihm dargethan werden kann[1]). Eine andere Probe besteht darin, dass man zum fraglichen Destillate 2—3 Tropfen sehr verdünnter Quecksilberchloridlösung, besser auf 2 Gramm Flüssigkeit

---

[1]) Vergl. Zeitschr. für Chem. Jahrg. 2. p. 190; ferner Zeitschr. für anal. Chem. Jahrg. 4. p. 240. Zur Nachweisung von Aethylalkohol neben Holzgeist erhitzt man mit 2 Raumtheilen conc. Schwefelsäure und leitet die entstehenden Dämpfe in Wasser. Das aus dem Aethylalkohol frei werdende Aethylen wird nicht, der Methyläther wohl gelöst. Aethylen kann durch Brom absorbirt werden (Berthelot — Union pharm. Jg. 16. p. 141. 1875).

8—9 Tropfen folgender Mischung (Quecksilberjodid 0,972 Grm. und Jodkalium 1,62 Grm. in 30 Grm. Wasser und 30 Grm. Kalilauge gelöst) setzt und dann Kalilauge im Ueberschuss. Der anfänglich entstehende Niederschlag soll sich, falls Holzgeist vorhanden, beim leichten Erwärmen lösen, sonst nicht. Die Lösung wird in 2 Theile getheilt, ein Theil zum Sieden erhitzt, liefert dickflockigen gelbweissen Niederschlag. Der zweite Theil giebt, mit Essigsäure versetzt, den Niederschlag schon in der Kälte [1]).

Die Unterscheidung des reinen Methylalkohols vom gewöhnlichen Weingeiste durch den Geruch hat ihre Schwierigkeiten. Da aber das Präparat für gewöhnlich im Handel etwas unrein vorliegt und zwar mit sehr unangenehm riechenden Beimengungen, die sich von der Bereitung durch trockene Destillation des Holzes herschreiben lassen, so ist dieser käufliche Holzgeist leicht zu erkennen. Holzgeist giebt die Jodoformreaction nicht; nur Beimengungen von Weingeist, Aldehyd, Aceton u. dergl. würden sie hervorrufen (conf. p. 34, Anm. 2).

Methylalkohol siedet übrigens bereits bei 58^0, 6; sein spec. Gew. ist (bei 0^0) = 0,8142. Er ist farblos; mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Er verbrennt mit leuchtender Flamme, giebt wie Aethylalkohol mit Baryt und Chlorcalcium krystallinische Verbindungen und löst Kalium und Natrium zu Alkoholaten.

Aetherische Oele.

§. **46.** Auch die Frage, ob irgend ein ätherisches Oel in einem Objecte vorhanden sei, kann hie und da dem chemischen Experten vorgelegt werden, namentlich da wenigstens einzelne dieser Stoffe nicht selten in verbrecherischer Absicht benutzt werden (Oleum Sabinae), und andere als Medicament, auch wohl als Antidot (Oleum Terebinthinae) Verwendung finden.

Auch diese Aufgabe lässt sich mitunter durch einen Destillationsversuch, den man mit dem Objecte (bei Vergiftungen mit Magen- und Darminhalt) ausführt, lösen. Dem wässrigen Destillate werden die ätherischen Oele durch Ausschütteln mit möglichst leicht siedendem Petroleumäther entzogen. Letzterer hinterlässt, nachdem er abgehoben und bei Zimmertemperatur verdunstet worden, das Oel oft ausserordentlich rein. Die Verdunstung findet auf einer Glasschale mit parallelen Wänden statt. Man vermeidet so Verluste, die aus der Oberflächenanziehung des Glases gegen Petroleumlösungen entspringen. Ich habe mich durch Versuche mit fast allen wichtigen Oelen überzeugt, dass dieses Verfahren empfehlenswerth ist. Man muss nur möglichst genau den Moment abpassen, wo die letzten Antheile des Petroleumäthers verdunsten, weil sich später auch das Oel verflüchtigt (vergl. auch §. 161 III.).

Die Unterscheidung der einzelnen Oele von einander wird meist unserem Geruchsinne überlassen [2]), doch besitzt die Chemie jetzt auch

---

[1]) Vergl. Zeitschr. für anal. Chem. ebendort und Jahrg. 3. p. 504. Siehe auch Riche u. Bardy — Union pharm. Jahrg. 16. p. 142.

[2]) Eine Classification der Oele nach dem Geruchseindruck hat Ludwig im Arch. f. Pharm. Bd. 197. p. 225 unternommen.

einige Hülfsmittel der Diagnose (Bittermandelöl siehe §. 60 u. §. 75. — Das Oel des Ledum palustre wird mit Schwefelsäure rothbraun und violett, mit dieser Säure und Eisenchlorid violett, und, in Chloroformlösung dem Gemische dargeboten, später grün. Senföl wirkt blasenziehend, siehe §. 82).

Ueber diesen Gegenstand habe ich kürzlich einen Aufsatz im Pharm. Journ. and Trans. V. 6 erscheinen lassen, aus welchem ich hier einige Angaben einschalte.

Als Reagentien empfehle ich vorläufig I, eine ätherische Bromlösung (1 : 20), II. ein unreines Chloralhydrat, welches Pfeffermünzöl intensiv johannisbeerroth färben muss, III. alkoholische Salzsäure, IV. reine Schwefelsäure, V. Fröhde's Reagens (siehe §. 159. 16 e), VI. rauchende Salpetersäure und VII. Pikrinsäure. Gegen dieselben zeigen einige der wichtigeren äth. Oele folgendes Verhalten.

Terpentinöl bleibt mit I farblos; mit II wird es allmählig blassröthlich, mit III gelbbraun, mit IV und V rothbraun, dann blutroth, mit VI unter Zischen roth. Pikrinsäure wird von Terpentinöl nur in der Wärme leicht gelöst, wobei, wenn das Oel verharzt ist, mitunter rothbraune Färbung eintritt. Die Lösung giebt beim Erkalten krystallinische Abscheidungen.

Kümmelöl bleibt mit I und II farblos, mit III wird es allmählig tief braunroth und scheidet Krystalle ab, mit IV guttigelb, später carmin- bis kirschroth, mit V dunkelgelb schnell carminroth, mit VI unter Zischen schön roth, dann braun. Es löst Pikrinsäure schon in der Kälte leicht.

Citronenöl bleibt mit I farblos und wird mit II allmählig gelblich und blassröthlich, mit III gelb, dann kirschroth, mit IV gelbbraun, dann braun, mit V dunkelorangebraun, mit VI unter Zischen roth. Gegen Pikrinsäure verhält es sich wie Terpentinöl.

Nelkenöl bleibt mit I anfangs farblos und wird später hellgrün oder gelbgrünlich, mit II allmählig blaugrün und beim Erwärmen roth, mit III bräunlich, mit IV rothbraun, dann blutroth, später blau und kirschroth, mit V dunkelblut-, dann kirschroth, mit VI rothbraun. Gegen Pikrinsäure verhält es sich wie Kümmelöl.

Rosmarinöl wird mit I allmählig hellgrünlich, dann rosa, mit II allmählig vorübergehend blassviolett, mit III rothbraun, dann kirschroth, mit IV gelb-, dann rothbraun, mit V gelbbraun, mit VI roth und braun. Gegen VII verhält es sich wie Kümmelöl.

Krausemünzöl wird mit I allmählig grünlichblau, mit II bläulich missfarben, mit III kirsch- bis violettroth, mit IV gelbbraun, dann kirschroth, mit V dunkelorange-, dann hellbraun, mit VI gelbbraun, mit VII beim Erwärmen olivengrün.

Anisöl wird mit I farblos allmählig roth, mit II allmählig gelblich und bräunlich, mit III grün, dann violett, mit IV und V gelbbraun, dann kirschroth, mit VI unter Zischen braun. Es löst VII leicht zu orange Lösung.

Wachholderöl wird mit I schnell grünblau, mit II allmählig dunkelgrün, mit III tief kirschroth, mit IV braun, später kirschroth, mit V ebenso. Gegen VI und VII reagirt es wie Terpentinöl.

Cubebenöl wird mit I allmählig blau und blauviolett, mit II allmählig schön blau, mit III tief violett und kirschroth, mit IV guttigelb, später roth geändert, mit V guttigelb, dann johannisbeerroth, mit VI allmählig grün. Gegen VII verhält es sich wie Terpentinöl.

Copaivaöl färbt sich mit I tiefblau, mit II allmählig dunkelgrün, mit III tief violettroth, mit IV und V gelbbraun, in 24 Stunden kirschroth, mit VI braun, dann roth und zuletzt blauviolett. Gegen VII reagirt es wie Terpentinöl.

Pfeffermünzöl wird mit I violett, mit II johannisbeerroth, mit III olivengrün, dann tief violett, mit IV und V braun, nach 24 Stunden kirschroth, mit

VI braun (unter Einfluss salpetriger Dämpfe roth). Pikrinsäure wird von Pfeffermünzöl beim Erwärmen tiefgrün gelöst.

Sabinaöl wird mit III blassröthlich und violett, mit I und II bleibt es farblos, IV färbt es orangebraun mit allmählig erkennbaren Andeutungen eines rothen Saumes, V und VI gelbbraun, letzteres unter Zischen, VII wird erst in der Wärme reichlicher zu gelbbräunlicher Lösung aufgenommen.

Kann man bei einer Vergiftung mit ätherischem Oel Harn des Vergifteten auftreiben, so mag man auch diesen mit Petroleumäther ausschütteln, nachdem man mit Salzsäure angesäuert und erwärmt hatte. Ich habe nicht selten nach Genuss ätherischer Oele an dem so gewonnenen Rückstande, namentlich beim Erwärmen, den charakteristischen Geruch erlangt [1]).

Hat man einige Tropfen des ätherischen Oeles isolirt, so kann man diese als Corpus delicti vorlegen.

§. **47.** Die ätherischen Oele können entweder als solche, oder mit den Naturkörpern, in denen sie vorkommen, ins Untersuchungsobject gelangt sein. Man hat Ursache, nach geschehener Nachweisung des Oeles in dem Objecte (Magen- und Darminhalt) auch nach Ueberbleibseln der letzteren zu forschen. (Herba Sabinae, Baccae Juniperi, Früchte der Umbelliferen — Fenchel, Anis, Kümmel, Coriander, Phellandrium etc.)

Ist eine Vergiftung mit ätherischem Oele erfolgt, so wird man die Magenschleimhaut mitunter mit zahlreichen Blutblasen von verschiedener Grösse besetzt finden. Bei Personen, die mit Sabinaöl vergiftet worden, fanden sich häufig im Darme Entzündungen. Ein Fall, wo aus dem Darminhalte Sabinaöl isolirt worden, ist bei Tardieu-Roussin beschrieben.

§. **48.** Hier wäre endlich auch noch des Camphors zu erwähnen, als einer Substanz, die hie und da einmal bei einer Vergiftungsuntersuchung aufstossen könnte. Mit den ätherischen Oelen theilt er die Flüchtigkeit, der zufolge er wie diese abgeschieden werden könnte, ferner die Schwerlöslichkeit in Wasser, die Leichtlöslichkeit in Alkohol und Aether. Charakterisirt ist er dadurch, dass er bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, sowie durch seinen Geruch. Auch hier müssen übrigens Gegenversuche mit reinem Camphor angestellt werden. Endlich muss auch bei Nachweisung des Camphors die Frage aufgeworfen werden, ob derselbe nicht kurz vor dem Tode als Arznei gereicht worden (vergl. auch §. 31 u. §. 161).

Anhang I.

§. **49.** Es mögen hier noch wenige Worte Platz finden über die Wege, welche uns zum Nachweis einzelner fetter Oele, wie Ol. Crotonis, Ricini etc. geboten sind. Dass mit ihnen oder den sie beherbergenden

---

[1]) Der Veilchengeruch, welchen man am Harn nach innerlicher Anwendung von Terpentinöl wahrnimmt, macht beim Erwärmen eines solchen Harnes mit etwas Salzsäure häufig wiederum dem gewöhnlichen Geruche des Terpentinöles Platz. — Bittermandelöl findet sich nach innerlicher Anwendung im Harne als Hippursäure wieder. Auch bei Anwendung grösserer Mengen Zimmtöl, Nelkenöl, Anisöl darf man Hippursäure oder eine nahverwandte Substanz erwarten.

Samen Vergiftungen vorgekommen sind, ist bekannt. Ich bemerke dazu nur noch, dass auch die Ricinussamen in verhältnissmässig kleiner Dosis sehr schädlich wirken [1]).

Schon bei den Vorproben habe ich bemerkt, dass man in den Intestinis nach Ueberbleibseln solcher Samen suchen und auf das reichlichere Vorkommen von Oel Rücksicht nehmen muss. Letzteres gilt auch von den Faeces, wenn solche zur Verfügung stehen. Um das Fett zu isoliren, hat man auszutrocknen und kann dann mit mehrmals rectificirten Petroleumäther oder mit Aether behandeln. Letztere lösen das Fett und hinterlassen es beim Verdunsten. Dass aber der Fettrückstand wirklich aus Croton oder Ricinus stammt, ist bei dem Fehlen charakteristischer chemischer Reactionen schwer darzuthun. Es bleibt da nur übrig, durch physiologische Experimente die Identität nachzuweisen.

Anhang II.

Nitroglycerin.

§. **50.** Nachdem das Nitroglycerin [2]) in der Technik Verwendung als Sprengmittel gefunden (Nobells Sprengöl), durfte auch dieser Stoff hier einige Beachtung finden.

§. **51.** Die giftigen Eigenschaften wurden von Pelikan, Demme, Onsum, Albers u. A. behauptet, von Eulenberg insofern bestritten, als er angiebt, dass reines Nitroglycerin unschädlich sei, dass aber das im Handel vorkommende Präparat wohl stets verunreinigt sei mit bisher nicht isolirten giftigen Bestandtheilen. Eine spätere Arbeit Werbers [3]) bestätigt wieder die giftigen Wirkungen des Nitroglycerins selbst, lässt aber eine Abnahme derselben nach längerem Aufbewahren vermuthen. Die erste Vergiftung, welche mit Sprengöl bei Menschen versucht worden, beschrieb Th. Husemann [4]).

§. **52.** Zwecks Aufsuchung des Nitroglycerins in Gemischen kann man von der Löslichkeit desselben in starkem Alkohol Gebrauch machen. Wenn das zu untersuchende Object mit so viel absolutem Alkohol digerirt wird, dass ein alkoholisches Gemisch von mindestens 95 % Tr. entsteht, geht das Nitroglycerin in dieses über. Gegenwart von freien

---

[1]) Vergl. Houzé de l'Aulnoit im Arch. gén. de Méd. Jg. 1869 p. 284, Pécholier im Journ. d. chim. méd. Jg. 1869 p. 119, Little in der Medical Times. Jg. 1870 May 28.

[2]) Zu medicinischen Zwecken unter dem Namen „Glonoin“ angewendet. Zu Sprengarbeiten dient jetzt meistens ein Gemenge mit Quarzsand oder Kieselguhr (Dynamit).

[3]) Deutsche Klinik, Jahrg. 1886, No. 49 und 1867, No. 40.

[4]) ibid. 1867, No. 18 und 19. Andere Vergiftungsfälle haben Honert ib. Jg. 1867, No. 9 und Nyström Upsala Läkare forenings Förhandling Bd. 2. p. 232 mitgetheilt. Vergl. ferner auch Panthel Memorab. Bd. 7. p. 158. — Die ganze bis 1868 erschienene Literatur des Gegenstandes hat Th. Husemann im Jahrb. f. Med. zusammengestellt.

Basen und reducirenden Stoffen (Schwefelwasserstoff) ist dabei schädlich, da diese in Glycerin verwandeln. Man kann, mit Schwefelsäure schwach sauer machen, die alkoholische Lösung nach etwa 24 Stunden Digestion bei 40—50° abfiltriren, den Weingeist im Wasserbade abdestilliren, so dass etwa $^1/_6$ der Flüssigkeit in der Retorte zurückbleibt. Durch Schütteln mit Aether wird man das Nitroglycerin aus dem Destillationsrückstande in ätherische Lösung überführen. Letztere bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet, wird Nitroglycerin in öligen, farblosen oder gelblichen Massen zurücklassen. Hie und da könnte man das Untersuchungsobject auch direkt mit Aether behandeln. Letzteres Lösungsmittel ist von Husemann und Nyström benutzt, um Nitroglycerin in Organen aufzusuchen. Nyström zieht aber, wenn viel Fett zugegen, eine Behandlung mit Methylalkohol vor. Aus der Lösung im letztbezeichneten Fluidum (oder gewöhnlichen Alkohol) kann man das Gift durch Zumischen von Wasser wieder abscheiden. Werber wendete als Lösungsmittel Chloroform an, welches aber, ähnlich dem Aether, auch das Fett aufnehmen würde.

§. **53.** Ein Tropfen des Nitroglycerins auf einer Eisenplatte mit dem Hammer geschlagen, oder im Platinlöffel erhitzt, explodirt heftig. Dasselbe geschieht, wenn man etwas Nitroglycerin in einem Capillarröhrchen erhitzt. Als Nitrosubstanz (oder Nitrat) giebt es sich auch an der Rothfärbung zu erkennen, die es zugemischtem Anilin oder Brucin bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure ertheilt. Nitroglycerin muss in Wasser und verdünntem Weingeist unlöslich, in Alkohol von mindestens 95°, Aether, Amylalkohol, Methylalkohol, sowie Chloroform löslich sein, süsslich gewürzhaft schmecken. Schwefelwasserstoffwasser muss bei längerer Einwirkung in der Wärme in Glycerin umwandeln, welches bei vorsichtigem Verdunsten der wässrigen Flüssigkeit als syrupartige süssschmeckende Flüssigkeit hinterbleibt, die in Alkohol löslich ist und für sich beim Erwärmen mit trocknem saurem schwefelsaurem Kali den bekannten Akroleingeruch entwickelt. Kochen mit Kalilauge zerlegt, indem salpetersaures Kali entsteht.

§. **54.** Vorläufig würde man nur Grund haben, bei Vergiftungen im Inhalte des Magens und Darms, eventuell im Erbrochenen, auf Nitroglycerin zu suchen. Man wird es hie und da schon als ölige Tropfen in diesem Inhalte erkennen und dieselben sogar hie und da mechanisch abscheiden können. Werber hat es im Magen noch nach eingetretener Fäulniss dargethan. Jedenfalls wird es ziemlich langsam resorbirt werden. Im Uebrigen kennen wir die Veränderungen nicht, die das Nitroglycerin im Körper erfährt. Im Harn, Blute und der Leber hat Werber es vergeblich gesucht.

Nitrobenzin.

§. **55.** Dasselbe (Mirbane-Essenz) ist zunächst als eine Substanz, die in den zur Darstellung von Anilinfarben bestimmten Etablissements in grossen Mengen bereitet und vorräthig gehalten wird, bemerkenswerth.

Weiter ist aber auch seine Verwendung als Surrogat des Bittermandelöles in der Parfümerie, namentlich auch in den Conditoreien und bei der Liqueurfabrikation hervorzuheben.

§. **56.** Fälle, in denen tödtliche Vergiftung mit Nitrobenzin bei Menschen beobachtet worden, theilt Letheby[1]) mit. Sowohl dort, wo ein Mensch längere Zeit in einer mit Nitrobenzin geschwängerten Atmosphäre verbrachte, als dort, wo durch Versehen grössere Mengen desselben in Mund und Darmkanal gelangten, hat man den Tod eintreten sehen. Eine Reihe von Vergiftungsversuchen an Thieren, sowohl anderer Experimentatoren als selbst angestellte, theilt Bergmann mit[2]). Von den bei einer Vergiftung mit Nitrobenzin eintretenden Erscheinungen mögen hier genannt werden die starke Benommenheit, Schwindel und Coma und ein allmählig in den Tod übergehender Sopor. Die Schleimhäute des Magens und Darms werden meist blass gefunden, die Lungen häufig mit subpleuralen Ekchymosen versehen, der Sinus der dura mater von Blut strotzend. Blut und Harn lassen den Geruch des Nitrobenzins erkennen, der vor dem Tode auch am Athem bemerkt wird. Magen- und Darminhalt zeigen wohl in den meisten Fällen, auch einige Tage nach geschehener Verabreichung, noch Ueberbleibsel des unzersetzten Giftes, die man durch Abspülen der Magenwandungen mittelst Wasser als in diesem unlösliche und untersinkende ölige Tropfen sichtbar machen und die man durch Ausschütteln mit Aether sammeln könnte. Da die Resorption des Nitrobenzins sicher nur eine sehr langsame sein kann, so erscheint es schon hieraus erklärt, wenn man die schädlichen Wirkungen des Stoffes mitunter erst nach Tagen eintreten sieht.

§. **57.** Letheby sucht die Wirkung des Nitrobenzins dadurch zu erklären, dass er eine Umwandlung desselben in Anilin annimmt, wie sie durch reducirende Stoffe leicht ausserhalb des Körpers hervorgebracht werden kann. Er behauptet, aus dem Gehirne und Harne, hie und da auch aus Magen und Leber vergifteter Thiere Spuren von Anilin abgeschieden zu haben. Guttmann und Bergmann widersprechen dieser Annahme; es ist ihnen unwahrscheinlich, dass eine solche Reduction in der Blutbahn stattfinden werde, auch war es ihnen nicht möglich, im Harne Anilin nachzuweisen. Wenn ich auch zugeben muss, dass eine Metamorphose des Nitrobenzins zu Anilin innerhalb der Blutbahn unwahrscheinlich ist, so kann ich doch die Möglichkeit nicht bestreiten, dass bereits im Darmtractus eine solche statthaben könne, dass also neben unzersetztem Nitrobenzin, dessen Gegenwart im Blute wohl nicht ge-

---

[1]) Med. chir. Review 1863. Vergl. Wittstein's Vierteljahrsschr. für pract. Pharm. Bd. 13. p. 562, ferner Schenk und Müller in der Vierteljahrsschr. für gerichtl. Med. (N. F.) Bd. 4. p. 327, Kreuzer im Med. Corresp.-Blatt für Würtemberg Bd. 37, No. 26, Riefkohl in d. Deutsch. Klinik, Jg. 1868, No. 18. p. 169. Arch. f. Pharm. Bd. 2 (3 R.), p. 167 (1873), Felletar in der Ungar. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1874 (verfälschter Slivowitz) etc.

[2]) Prager med. Vierteljahrsschrift, Jahrg. 1866, p. 109. Vergl. auch Guttmann im Arch. f. Anat. u. Physiol., Jahrg. 1866, p. 214.

leugnet werden kann, auch etwas Anilin oder dessen Salze zur Resorption gelangen. Wenn diese auch wohl stets in so geringer Menge auf einmal vorhanden sein mögen, dass durch ihre Gegenwart die Vergiftungserscheinungen nicht erklärt werden können, so hat doch, wie ich glaube, der Gerichtschemiker die Möglichkeit, sie im Blute, Mageninhalte oder Harne anzutreffen, im Auge zu behalten.

§. **58.** Die Entdeckung in Gemengen[1]), in denen das Nitrobenzin nachgewiesen werden soll, hat keine besondere Schwierigkeit; der charakteristische Geruch, die Schwerlöslichkeit in Wasser verräth schon verhältnissmässig kleine Mengen der Substanz. Bei der Destillation wird Wasser mit dem Nitrobenzin übergehen; namentlich wenn man so kleine Mengen des Giftes erwarten kann, dass auf dem oben beschriebenen mechanischen Wege keine Abscheidung möglich, ist eine solche Destillation zu empfehlen. Die Destillation geschieht im Chlorcalciumbade. Nach beendigter Destillation wird sich das Nitrobenzin gemengt mit Wasser vorfinden. Um es vollkommen von letzterem zu trennen, kann man wie bei den ätherischen Oelen (§. 46) verfahren. Einige Tropfen des Verdunstungsrückstandes kann man in ein Glasröhrchen einschmelzen und als Corpus delicti einreichen.

§. **59.** Das Nitrobenzin ist eine farblose oder blassgelblich gefärbte ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser (= 1,209 sp. Gew.), mit ausgeprägtem Geruch, der dem des Bittermandelöles täuschend ähnlich ist[2]). Sein Siedepunkt liegt bei 213^{0}, bei + 3^{0} wird es krystallinisch. In Wasser ist es fast unlöslich; mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Um das Nitrobenzin weiter als solches zu constatiren, kann man dasselbe in Anilin überführen und die bei diesem weiter unten zu besprechenden Identitätsreactionen vornehmen. Man löst die für Nitrobenzin gehaltene Flüssigkeit in etwas Weingeist, bringt in ein nicht zu enges Reagensglas mit etwas Zinkpulver und verdünnter Salzsäure und lässt die Wasserstoffentwickelung 10—15 Minuten andauern. Die Flüssigkeit wird nach Aufhören der Gasentwickelung mit Kali übersättigt, durch zwei bis dreimaliges anhaltendes Schütteln mit Aether das Anilin in diesen übergeführt und die Aetherlösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet. Oder man behandelt das Nitrobenzin mit verdünnter Essigsäure und Eisenpulver und unterwirft das Gemenge, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff aufgehört hat, der Destillation bis zur Trockne, wobei essigsaures Anilin überdestillirt (Erkennung siehe §. 272).

§. **60.** Speciell die Frage zu entscheiden, ob eine unter obigen Umständen abgeschiedene Substanz Nitrobenzin oder das ihm ähnliche Bittermandelöl (vergl. 46) sei, gelingt durch die eben erwähnte Umwandlung in Anilin, die unter den beschriebenen Be-

---

1) Vergl. auch Jacqumein in der Union pharm. 16 Ann. p. 172 u. p. 200 (1875).

2) Wenn käufliche, namentlich aber die zu Anilinfarben zu verarbeitenden Sorten des Nitrobenzins einen unangenehmen Beigeruch zeigen, so rührt dieser von fremden Stoffen — Nitroproducten der Derivate des Benzins (Nitrotoluol etc.) — her.

dingungen beim Bittermandelöle nicht eintritt. Hat man etwas grössere Mengen (etwa 5—8 Tropfen) zur Verfügung, so kann man auch noch die von mir empfohlene Unterscheidungsmethode[1]) anwenden. Man mischt die Substanz mit 4—5 Tropfen Alkohol und bringt ein höchstens linsengrosses Stück Natrium-Metall in das Gemisch. Bei Gegenwart von Bittermandelöl wird sich das Metall mit einer rein weissen flockigen Masse umlagern, während die Flüssigkeit nicht dunkler wird. Bei Anwesenheit von Nitrobenzin wird die Flüssigkeit sogleich eine tiefdunkelbraune Farbe annehmen. Frisches Bittermandelöl ist in wässriger Lösung von saurem schwefligsaurem Natron löslich, Nitrobenzin nicht. Ein Gemisch von 2 Th. Oel mit 1 Th. Kalilauge färbt sich bei Anwesenheit von Nitrobenzin grün. Wasser trennt in zwei Schichten, eine gelbe untere und eine grüne obere. Letztere wird beim Stehen roth.

§. **61.** Will man einmal in einem Liqueur oder Branntwein[2]) einen Gehalt von Nitrobenzin darthun, so würde auch hier eine fractionirte Destillation bei möglichst niederer Temperatur zur Entfernung des Alkohols zu empfehlen sein. Sehr häufig braucht man hier aber nur die zu untersuchende Flüssigkeit auf etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$ zu verdunsten und kann dann aus dem Rückstande in der Retorte das Nitrobenzin mittelst Aether ausziehen.

Phenylsäure (Phenyloxydhydrat) und Kreosot.

§. **62.** Diese Substanzen haben als Desinfections- und Heilmittel Anwendung gefunden (Phenylalkohol, Carbolsäure). Erstere bildet den Hauptbestandtheil des aus Steinkohlentheer bereiteten Kreosots und des schweren Steinkohlentheeröles. Dass durch Versehen Vergiftung mit ihr vorkommen könnte, war kaum anzunehmen, da der starke Geruch und Geschmack von einem unvorsichtigen Gebrauch abschreckt, ist indessen doch neuerdings mehrfach beobachtet. Eine absichtliche Vergiftung bei einem Kinde kam in Würzburg vor (Scheerer). Durch Versuche bei Thieren hat man sich von den ziemlich heftigen Wirkungen, die das Phenyloxydhydrat bei innerlicher Anwendung äussert, überzeugen können[3]). Dieselben beruhen theilweise auf der Fähigkeit des fraglichen Stoffes, wenigstens in concentrirter Form, Albuminate zu coaguliren. Nach solchen Versuchen an Thieren zu urtheilen, würde bei einer Vergiftung mit Phenyloxydhydrat auf die weisse Farbe zu achten sein, die die thierischen Häute annehmen, nachdem sie mit demselben in Be-

---

[1]) Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 2. p. 232.

[2]) Ein Zusatz von Mirbane-Essenz zum gewöhnlichen Branntwein ist in Russland und Ungarn häufiger versucht worden. Indem einzelne Fabrikanten von der Absicht ausgingen, durch Zusatz von Bittermandelöl den Fuselgeschmack des Branntweins zu verdecken, kamen sie (ob absichtlich, ob selbst getäuscht?) auch dahin, statt diesem das erst genannte Surrogat zu gebrauchen.

[3]) Vergl. N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 35, p. 209 u. Bd. 36, p. 129. Husemann hat in Gemeinschaft mit Ummethun namentlich die Wirkung der Carbolsäure und des Kreosot verglichen und bedeutende Differenzen beobachtet.

rührung gewesen, auch auf die Ekchymosen und Entzündungen, welche in Folge jener Action auf die Schleimhäute des Darmtractus eintreten. Dieselben werden nur dann ausbleiben, wenn der Genuss grosser Mengen sehr schnell den Tod herbeigeführt hatte, oder wenn das Mittel in verdünnter Lösung gereicht worden. In letzterem Falle tritt häufig Icterus ein und der Harn zeigt dann Gehalt an Gallensäuren. Die dunkle Färbung, welche das Harn oft nach äusserlicher Anwendung von Carbolwasser erhält, scheint aber nicht von Gallenfarbstoff abzuhängen. Im Magen und Darm wird man nach geschehener Vergiftung den Geruch des Giftes wahrnehmen, auch das Blut und die blutreichen Organe werden beim Erwärmen mit etwas Säure denselben zeigen. In den Harn geht, wie Einige behaupten, ein Theil des Giftes unverändert über. Der Geruch muss dann auch hier beim Erwärmen mit Säuren hervortreten. Es ist indessen auf diese Erscheinung nur dann Gewicht zu legen, wenn jener Geruch sehr stark ist, da kleine Mengen von Phenyloxydhydrat auch im Destillate normalen Harnes vorkommen können[1]). Auch das Auftreten kleiner Mengen Phenyloxydhydrat im Mageninhalte, Speiseresten etc. kann an sich nicht eine stattgehabte Vergiftung verbürgen, da solche kleine Mengen mitunter als Medicament angewendet werden, oder zufällig mit anderen Substanzen (Castoreum — geräuchertem Fleisch etc.) in den Körper gelangt sein können.

§. **63.** Die Abscheidung würde gleichfalls durch eine Destillation der zur Untersuchung vorliegenden Substanz unter Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Phosphorsäure (Weinsäure) zu bewerkstelligen sein. Auch durch Ausschütteln[2]) bei Untersuchung auf Alkaloide kann man die Carbolsäure finden (§. 161, III.)

Im Destillate wird sich das Phenyloxydhydrat schon durch seinen charakteristischen kreosotartigen Geruch bemerkbar machen. Da es in Wasser schwer löslich ist, so müsste, falls grössere Mengen vorhanden wären, ein Theil sich ungelöst im Destillate befinden. Durch Schütteln mit Aether oder Petroleumäther kann man es sammeln und durch Verdunsten solcher Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in concentrirter Form gewinnen. Man löst den Rückstand in Wasser, bevor man die betreffenden Reactionen vornimmt.

---

[1]) Vergl. Städeler „Annal. d. Ch. u. Ph.“ Bd. 67. p. 360 u. Bd. 77. p. 17. — Uebrigens bestreitet W. Hoffmann — „Beitr. z. Kenntniss der phys. Wirk. der Carbolsäure und des Kamphers“, Dorpat 1866 — dass bei Hunden und Katzen nach Gaben, die den Tod in 24—60 Stunden herbeiführen können, Carbolsäure sich im Harne auffinden lasse. Vergl. auch Buliginsky in der Med. chem. Untersuchungen H. 2, p. 234. Ferner Hoppe-Seyler u. A. — Der normale Menschenharn giebt Carbolsäure bei Destillation mit verdünnten Säuren, nicht weil sie in ihm fertig gebildet vorkäme, sondern weil sie durch einen Spaltungsprocess entsteht.

[2]) Vergl. auch Jacquemin im Journ. de pharm. et de chim. T. 19, p. 105 (1874), welcher meine Methode der Alkaloiduntersuchung mit geringen Modificationen gebraucht hat, um Carbolsäure aus Blut, Harn, Milch etc. auszuschütteln.

§. **64.** Phenyloxydhydrat soll farblos oder gelblich gefärbt sein, in Aether und Alkohol löslich. Die Lösungen reagiren neutral. Sein spec. Gew. ist = 1,068 (bei 20⁰). Mit mässig concentrirter Salpetersäure soll es in Pikrinsalpetersäure übergehen.

Ein Fichtenspan, der in wässriger Lösung des Phenyloxydhydrates gewesen, soll beim Befeuchten mit concentrirter Salzsäure blau werden, doch können hier Irrthümer unterlaufen, da manches Fichtenholz ohne Weiteres mit Salzsäure blau oder grün wird. Auf der Haut erzeugt concentrirtes Phenyloxydhydrat weisse Flecken; Albumin und Leimlösungen fällt es. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd wird es (bei 1:2000) noch, blau lila. Bromwasser verursacht nach Landolt (noch bei einer Verdünnung 1:43000) gelblich weissen Niederschlag, der bei stärkerer Verdünnung erst nach einiger Zeit und dann krystallinisch sich einstellt.

Versetzt man nach Lex verdünnte Carbolsäurelösungen mit $^1/_4$ Vol. Ammoniakliquor und dann mit wenig Chlorkalklösung (1:20), so tritt nach gelindem Erwärmen eine königsblaue Färbung ein, welche noch bei einer Verdünnung 1:20000 erkennbar ist. Flückigers Modification, bei welcher man die mit dem Ammoniak erwärmte Flüssigkeit sich auf den Wandungen einer Porzellanschale ausbreiten und dann Bromdämpfe einwirken lässt, ist noch genauer. Eine andere Reaction, welche Plügge angiebt, besteht darin, dass man die verdünnte Carbolsäuresolution mit einer Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, dem wenig salpetrige Säure beigemengt ist, versetzt und erwärmt. Es zeigt sich Rosa-Färbung, die ich noch schöner beim Stehen eines Gemenges von Carbolsäure, Quecksilberoxydnitrat und salpetriger Säure in der Kälte eintreten sah. Empfindlichkeit 1:200000. Rice lässt 10 Gran gepulvertes chlorsaures Kalium mit concentrirter Salzsäure übergiessen, nach 10 Minuten andauernder Chlorentwickelung das $1^1/_2$fache Vol. Wasser zubringen, und, nachdem das Chlorgas aus dem oberen Theile des Reagensglases entfernt worden, Ammoniakflüssigkeit zufügen, so dass diese etwa einen Zoll über der Chlormischung steht. Ein hineingebrachter Tropfen carbolsäurehaltiger Flüssigkeit bewirkt in der ammoniakalischen Flüssigkeitsschicht rosenrothe bis rothbraune Färbung. Empfindlichkeit 1:12000. Jacquemin empfiehlt zum Nachweis der Carbolsäure, sie in erythrophenolsaures Natron umzuwandeln. Er versetzt zu diesem Zweck die mit reichlich Wasser verdünnte Säure mit einer gleichen Menge Anilin und unterchlorigsaurem Natron, worauf eine rein blaue Färbung eintritt, welche sich auf Zusatz von Säure in Roth umwandelt. Die Reaction soll noch bei einer Verdünnung 1:66000 bemerkt werden.[1]) Von den eben beschriebenen Reactionen würden, falls einmal wirkliches Buchentheer-Kreosot zur Vergiftung benutzt wäre, auch die Reaction auf die Haut, auf Eiweiss- und Leimlösung eintreten, ebenso wenn einmal ein käufliches Präparat, wie das auch wohl vorkommt, der Hauptmasse nach aus Kresyl-

[1]) Vergl. auch Polacci in der Gazzetta chim. ital. T. 4 (1874).

alkohol bestände. Es würde letzterer auch mit Salpetersäure eine der Pikrinsäure ähnliche Substanz liefern. Die Abscheidung dieses Kresylalkohols erfolgt wie die der Phenylsäure.

§. 65. Zum Unterschiede der Carbolsäure von Kreosot kann besonders ihr Verhalten gegen Eisenchlorid dienen. Eine Mischung von 9 Kreosot, 1 Eisenchloridlösung und 5 Weingeist ist grün. Versetzt man mit 60 Wasser, so entfärbt sich die Flüssigkeit, indem ein Theil des Kreosots sich ausscheidet. Bei Anwesenheit von Carbolsäure bleibt die Mischung dauernd blaulila. Leider kann dies nur bei ganz reinem Kreosot gebraucht werden und giebt es bisher kein Mittel das mit Carbolsäure gemengte Kreosot näher nachzuweisen. Bei der Probe von Lex färbt sich reines Kreosot braun oder grünlich. Die Probe von Plügge sah ich, ebenso wie Flückiger, auch mit reinem Kreosot gelingen. Auch die Probe von Rice beobachtete dieser mit Kreosot. Die von Morson gemachte Angabe, dass Kreosot in (etwas verdünnten) Glycerin schwerlöslich sei, während Carbolsäure sich mit demselben in allen Verhältnissen mische, dürfte für uns gleichfalls nicht völlig genügen.

Giftige Cyanverbindungen, namentlich Blausäure.

§. 66. Das Cyan ist als ein gasförmiger Körper, der für den Laien ziemlich schwierig zu erlangen ist und dessen wässrige und alkoholische Lösungen ihrer Unbeständigkeit und Unsicherheit halber sich nicht wohl für eine praktische Verwendung eignen, bisher noch nicht zu Vergiftungen von Menschen benutzt worden. Man muss indessen zugeben, dass schon sehr geringe Mengen dieser Substanz ausreichen würden, einen Menschen zu tödten.

Wichtiger sind für uns die Wasserstoffverbindung des Cyans (Blausäure, Acidum hydrocyanatum, borussicum oder zooticum) und einzelne Salze, die entweder an sich in Wasser löslich sind, wie das Cyankalium und Cyanquecksilber, oder die durch verdünnte Säuren, wie Essigsäure etc. in der Art zersetzt werden, dass dabei Blausäure frei wird. Zu letzteren würde das Cyanzink (Zincum cyanatum) zu rechnen sein. Alle diese Verbindungen theilen im Wesentlichen die Wirkungen der Blausäure, mit Ausnahme des Quecksilbercyanides, in welchem die Wirkungen des vorhandenen Metalles vorherrschen[1]). Einzelne Doppelverbindungen des Cyans, z. B. das gelbe und rothe Blutlaugensalz und das Ferrocyanzink kommen hier trotz ihrer mannigfachen Verwendung in der Praxis weniger in Betracht, da sie ohne Nachtheil selbst in grösserer Menge ertragen werden.

§. 67. Die Cyanwasserstoffsäure wird in wässriger Lösung (mit 2—3 $^0/_0$ wasserfreier Säure) in der Medicin angewendet; sie ist ferner

[1]) Ueber Cyankaliumvergiftungen ist einzusehen die gleichnam. Dissert. Ose's. Leipzig 1866. Cyanquecksilber vide Tolmatscheff in den Med. chem. Untersuch. H. 2, p. 285.

ein Bestandtheil des Bittermandelwassers (Aqua Amygdalarum amararum concentrata mit etwa 0,1 % Blausäure) und des Kirschlorbeerwassers (Aqua Laurocerasi mit 0,07—0,1 %). In sehr geringer Menge kommt Blausäure im Kirschwasser (Aqua Cerasorum), im Aqua Amygdalarum diluta und Aqua Pruni Padi vor. Die hier genannten Medicamente werden sämmtlich aus bitteren Mandeln oder doch aus Pflanzentheilen, die in die Familie der Amygdaleae gehören, dargestellt. Ihr Blausäuregehalt stammt aus in diesen Pflanzentheilen vorkommenden glycosidischen Substanzen, dem Amygdalin und Laurocerasin, welche unter Einfluss von Fermenten (Emulsin etc.) oder verdünnten Säuren und bei Gegenwart von Wasser zu Blausäure, Bittermandelöl und Zucker gespalten werden. Da die betreffenden Pflanzentheile fast alle auch zugleich das bezeichnete Ferment enthalten, so müssen auch sie hier als Quellen bezeichnet werden, aus denen die bei einer forensisch chemischen Analyse aufgefundene Blausäure hervorgegangen sein kann. In der That sind Vergiftungen durch bittere Mandeln zur Beobachtung gekommen. Es würden ferner Speisen, Confituren u. dergl., die mit vielen bittern Mandeln bereitet worden, ebenso Liqueure, denen mit Hilfe von bittern Mandeln[1]) oder andern amygdalinhaltigen Stoffen, wie z. B. Kirschkernen (Basler Kirschwasser), Zwetschenkernen (Zwetschenwasser), Pfirsichkernen (Persico), den Früchten der Marascakirsche (Marasquino) ein gewisser Geschmack gegeben worden, zu berücksichtigen sein.

Als eine sehr ergiebige Quelle von Blausäure muss die Wurzel der Jatropha Manihot genannt werden. Wird die frische Wurzel dieser, in Brasilien wachsenden Pflanze mit Wasser zerrieben, in der Absicht, das darin reichlich vorhandene Stärkemehl zu gewinnen, so theilt sich dem Wasser ein bedeutender Gehalt an Blausäure mit, der auf die mit Bereitung des Stärkemehles beschäftigten Arbeiter in nachtheiliger Weise wirken könnte. Das mitunter zu uns gelangende und von uns benutzte Stärkemehl dieser Wurzel ist frei von Blausäure.

Auch das reine Amygdalin ist als solches in der Medicin angewendet worden und zwar gerade in der Absicht, in einer bekannten Menge desselben dem Patienten ein bestimmtes Quantum von Blausäure zu reichen. Eine Untersuchung von Erbrochenen und Mageninhalt auf unzersetzt gebliebenes Amygdalin und Laurocerasin wird wenig Aussicht auf Erfolg bieten. Sie sind zwar in warmem Alkohol löslich und werden auch durch Wasser nicht gefällt, aber sie können der nach Abdestilliren des Alkohols bleibenden wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzin, Chloroform, Amylalkohol etc. nur spurweise entzogen werden. Die Rückstände dieser Ausschüttelungen werden zwar mit conc. Schwefelsäure allmählig röthlich, aber nie so schön roth wie reines Amygdalin und Laurocerasin.

Giftmorde durch Blausäure kommen seltener vor, da der starke Geruch der dieselbe enthaltenden Mischungen schon vor dem Genusse warnt.

---

[1]) Geradezu Beimengungen von Bittermandelwasser oder blausäurehaltigem Bittermandelöl zu den gewöhnlichen Branntweinsorten kommen bei uns nicht selten vor, da eben verhältnissmässig geringe Mengen derselben dem Getränk einen angenehmen Beigeschmack verleihen und den schlecht entfernten Fusel theilweise verdecken. Vergift. mit bittern Mandeln, siehe z. B. bei Maschke in d. Wiener med. Wochenschrift. Jg. 1869, p. 838.

Aus demselben Grunde gehören zufällige Vergiftungen, bei denen diese Säure vom Darmtractus aus wirkt, zu den Seltenheiten. Etwas häufiger mögen schon solche zufällige Vergiftungen vorkommen, bei denen der Dampf der Blausäure (durch unvorsichtige Zersetzung von Cyanüren frei gemacht oder durch Zerbrechen eines mit Blausäure gefüllten Gefässes einem Raume mitgetheilt) die Todesursache abgiebt. Am häufigsten wird die Säure bei Selbstmorden benutzt.

§. **68.** Die Erkennung einer Vergiftung mit Blausäure kann sehr leicht, aber auch äusserst schwierig, ja unmöglich werden[1]). Hat man Gelegenheit, den Patienten sogleich nach der Vergiftung vor dem Tode zu beobachten, so wird der starke Blausäuregeruch, den der Athem besitzt, zusammen genommen mit der mühsamen convulsivischen Respiration, der meist stark herabgesetzten Herzfrequenz, den Congestionen zum Kopfe, der Prominenz der Augäpfel etc. schon auf den rechten Weg leiten können. In gleicher Weise wird man, falls bald nach dem Tode die Section eines mit Blausäure Vergifteten vorgenommen wird, wohl selten beim Oeffnen der Leibeshöhlen (namentlich auch der Schädelhöhle) den charakteristischen Geruch dieser Säure vermissen. Von sonstigen Veränderungen, die das Gift am Körper nach dem Tode hinterlässt, ist nicht viel für uns Wichtiges zu berichten, allenfalls könnten die starr geöffneten, lebhaft glänzenden Augen mit erweiterten Pupillen, die bei solchen Vergiftungen selten fehlen, die cyanotische Färbung der Haut und Nägel, die krampfhaften Contractionen der Finger, Zehen, Kinnladen, die meistens vorkommende Hyperämie der Hirnhäute, des Hirnes und Rückenmarkes, der Leber, Milz und Nieren, die mitunter beobachtete blutige Infiltration der Magenschleimhaut, die namentlich auch bei Vergiftungen mit Cyankalium oft gesehen wird, hier genannt werden. Das Blut findet man bei mit Blausäure Vergifteten oft hell roth gefärbt, dünnflüssig, ähnlich wie das auch bei Kohlenoxydintoxicationen vorkommt (vergl. §. 94 und 95) schwer gerinnend[2]). Es widersteht nach Schönbein der Fäulniss sehr lange und katalysirt das Wasserstoffsuperoxyd, durch dessen Lösung es sich bräunt und die Absorptionsstreifen des Oxyhaemaglobins verliert, sehr langsam. Der berühmte Fall Chorinsky's gab Buchner Gelegenheit, einen Theil obiger Eigenschaften des Blausäureblutes an dem einer Leiche entnommenen Objekte zu constatiren[3]). Man hat mitunter Blausäure im Blute aufgefunden. Ralph[4]) will im Blute von Menschen und Thieren, denen er

---

[1]) Cfr. Preyer „Die Blausäure physiol. unters." Bonn 1868—70, ferner Dens. in Pflügers Arch. f. Phys. Jg. 1869. H. 2 u. 3, Gaethgens in der med. chem. Unters. H. 3. p. 325, Boehm im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. Bd. 2, p. 129 (1874), Preyer ibid. Bd. 3, p. 381 (1875).

[2]) Ueber die Spectralreaction vergl. Hoppe-Seyler und Preyer a. a. O., auch Siegel im Arch. f. Heilkunde. Jg. 1868. p. 322. Die Spectralreaction des mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Blausäureblutes siehe bei Hagenbach im Arch. f. path. Anat. Bd. 40. p. 125.

[3]) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 30. p. 179 (1868).

[4]) Quarterly Journal of mikroskopical science. London. New series 24 Oct. 1866.

Blausäure auch in nicht tödtlichen Dosen gereicht hatte, amorphe blaue Massen gesehen haben, die in ihrem Aeussern an Berlinerblau erinnern; er hält diese Erscheinung, die meines Wissens nicht anderweitig bestätigt wurde, für so charakteristisch, dass er sie für die Diagnose der Blausäurevergiftung verwenden möchte. Hoppe-Seyler hat beobachtet, dass die aus blausäurehaltigem Blute abgeschiedenen Blutkrystalle Blausäure ziemlich fest gebunden halten, so dass sie aus warmem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden können. Erst bei Destillation mit Säuren entweicht Blausäure [1]).

Ist der Körper eines während der letzten Lebensmomente nicht Beobachteten erst dann zur Section gelangt, wenn bereits die Fäulniss eingetreten, dann wird es meistens unmöglich sein, die stattgefundene Vergiftung mit Blausäure nachzuweisen. Es ist eben diese Säure eine sehr unbeständige Substanz, die namentlich in verdünnter wässriger Lösung und bei gleichzeitiger Gegenwart anderer organischer Stoffe schnell zersetzt wird. Selbst Fälle, wo in der Leiche wenige Stunden nach dem Tode bereits kein Gift mehr vorgefunden wird, kommen vor, wenn man auch andrerseits wieder mitunter länger als erwartet werden konnte, selbst noch mehrere Tage nach dem Tode, das Gift constatirt hat. Jedenfalls liegt kein Grund vor, auch wenn schon 14 Tage nach dem Tode verstrichen wären, eine Prüfung auf Blausäure zu unterlassen und dies namentlich deshalb, weil auch die giftigen Cyanüre in gleicher Weise wie die Blausäure nachgewiesen werden, diese aber grössere Beständigkeit als die freie Säure besitzen. Mir ist es möglich gewesen, in einer menschlichen Leiche 8 Tage nach dem Tode, nachdem sie bereits mehrere Tage beerdigt gewesen (allerdings im Winter), Vergiftung mit einer cyanhaltigen Substanz (wahrscheinlich Cyankalium) darzuthun. Im Magen eines Hundes, der mit Cyankalium vergiftet worden, konnte dasselbe noch, nachdem der Magen während der Sommerzeit 4 Wochen lang bei mir im Laboratorium gestanden hatte, nachgewiesen werden [2]).

Ist einmal die Blausäure zersetzt, dann ist es für den Chemiker unmöglich, etwas zum Nachweis der geschehenen Vergiftung beizutragen. Die Zersetzungsprodukte, die bei dieser Gelegenheit entstehen (ameisensaures Ammoniak u. dergl.), sind nicht dazu geeignet, die vorherige Anwesenheit des Giftes zu beweisen, da sie auch aus anderen Bestandtheilen organischer Wesen durch Fäulniss hervorgehen können. Auch dann, wenn eingeathmete Blausäuredämpfe oder äusserliche Application von Cyanverbindungen [3]) den Tod herbeigetührt haben, wird der Chemiker sie im Körper kaum wieder nachweisen können (allenfalls kann er sie im Blute aufsuchen).

Sehr oft ist behauptet worden, dass sich Blausäure unter den nor-

---

[1]) Vergl. Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 38. p. 435.

[2]) Struve hat noch nach viel längerem Aufbewahren Blausäure constatirt (Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 12. p. 14. 1873), desgl. Rennard (Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1873. p. 230) und Sokoloff (Ber. d. chem. Ges. Bd. 8. p. 434).

[3]) Tod nach äusserl. Application von Cyankalium, siehe bei Tardieu und Roussin.

malen Zersetzungsprodukten, die bei der Fäulniss thierischer Stoffe gebildet werden, befinde, oder dass sie bei gewissen pathologischen Processen im Körper (Typhus, Cholera etc.) entstehen könne. Diese Behauptungen sind nocht nicht genügend bewiesen. Taylor sagt, dass er die Contenta ausserordentlich vieler Mägen in den verschiedensten Stadien der Zersetzung geprüft und niemals Blausäure habe darthun können. Eine andere Frage ist die, ob nicht bei den Manipulationen, denen man zwecks Nachweises der Blausäure das Untersuchungsobject unterwirft, die Säure durch Zersetzung anderer normaler Körperbestandtheile (Rhodanverbindungen des Speichels) entstehen könne. Auch diese Frage muss unbedingt verneint werden, falls man genau die weiter unten zu besprechenden Methoden beobachtet. (Siehe §. 70 3, u. §. 72).

§. **69.** Bei einer Untersuchung auf Blausäure und andere giftige Cyanverbindungen wäre namentlich der Inhalt des Magens und der obere Theil des Darmes zu berücksichtigen, auch das Blut und einzelne blutreiche Organe (Leber, Hirn) und den Harn kann man in Arbeit nehmen.

Die Untersuchung besteht in einem Destillationsversuche, vor welchem saure Reaction durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure oder — besser — Weinsäure herbeigeführt werden muss. Bei Anwendung von Mineralsäuren darf kein grosser Ueberschuss vorhanden sein. Es ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur in der Retorte nicht über 105—110^0 steige. Der zuerst übergegangene Theil des Destillates (von 100 CC. der fraglichen Substanz etwa 2—3 CC.) wird für sich aufgefangen, auch später wird die Vorlage gewechselt, sobald sich wieder 2—3 CC. Destillat darin angesammelt haben. In der Regel ist in den ersten Theilen des Destillates die Blausäure zu erwarten, doch fand Sokoloff beim Destilliren des Magens es mitunter auch in den später übergegangenen Portionen des Destillates reichlicher. Wenn er glaubt, dass im Magen ein Doppelcyanid sich bilde, so hat er jedenfalls nichts gethan, diese Ansicht zu begründen. Ist HCy in nicht zu geringer Menge vorhanden, so wird man ihren charakteristischen Geruch erkennen. Bei der Destillation mit Wasser bei 100^0 kann sich ein Theil der Blausäure zersetzen. Man hat deshalb auch empfohlen, durch Einleiten eines Luftstromes in das im Wasserbade schwach erwärmte Object die Blausäure auszutreiben. Doch ist es eben gerade der Luftsauerstoff, welcher schädlich.

§. **70.** Um auf Blausäure zu prüfen, theilt man das zuerst erhaltene Destillat in mehrere Theile, die man zu folgenden Reactionen benutzt:

1. Ein Theil des Destillates wird mit einer Lösung eines Eisenoxydoxydulsalzes versetzt (Lösung von Eisenvitriol, die durch längeres Aufbewahren an der Luft oxydirt und gelb geworden), dann bis zu deutlich alkalischer Reaction mit Kalilauge. Man schüttelt gut durch und mengt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, oder bis der Eisenoxydoxydulniederschlag gerade gelöst worden. War Blausäure vorhanden, so muss jetzt Berlinerblau in der Flüssigkeit entstanden sein, welches dieselbe blau, bei geringer Menge grün färbt und sich nach längerem oder kürzerem Stehen als

blauer amorpher Niederschlag sedimendirt. Husemann[1]) zieht vor, zunächst mit reiner Eisenvitriollösung und Natronlauge zu versetzen, das Gemisch zum Sieden zu erhitzen, zu filtriren, das Filtrat mit Salzsäure anzusäuern und dann erst das Berlinerblau durch Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung zu fällen. Empfindlichkeitsgrenzen bei 0,00003 Grm. in 2 CC. Carey Lea mengt sehr verdünnte Eisenoxydullösung, wenig Ferridammoniumcitrat und Salzsäure, bringt einen Tropfen dieser Mischung auf eine Porzellanfläche mit dem Destillate und etwas Aetzkali zusammen. Falls nach dem Durchmischen die Säure vorherrschte, erhielt er noch von 0,000003 Grm. Blausäure eine Reaction.

2. Einen anderen Theil des Destillates versetzt man mit etwas Aetzkali und einigen Tropfen einer wässrigen Lösung von Pikrinsalpetersäure und erwärmt bis gegen 50—60°. Ist Blausäure vorhanden, so muss die Flüssigkeit blutroth werden. Die Probe ist minder empfindlich und tritt auch bei Gegenwart anderer reducirender Stoffe ein[2]).

3. Eine dritte Probe wird mit wenigen Tropfen Schwefelammonium im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit 1—2 Tropfen Salzsäure sauer gemacht und 1 Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt. Eine eintretende blutrothe Färbung (Rhodaneisen) beweist die Gegenwart der Blausäure. Almén empfiehlt, die Reaction so auszuführen, dass unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge ausgetrocknet und dann wie Oben verfahren wird. Sollte das zuerst zugesetzte Eisenchlorid violett und dann entfärbt werden, so wäre mit dem Zusatz von Eisenchlorid, fortzufahren, bis ein Theil desselben unreducirt geblieben. Man kann auch das Eindunsten unterbrechen, wenn die Flüssigkeit farblos geworden und dann die Reaction mit Salzsäure und Eisenschlorid anstellen. Unter diesen Umständen übertrifft die Reaction noch die unter 1 erwähnte, an Empfindlichkeit, was auch Struve bestätigt. Letzterer macht mit Recht darauf aufmerksam, dass durch den Speichel Rhodanverbindungen in den Magen und von da aus in das Blut (Leberblut) kommen, dass bei Destillation rhodanhaltiger Körpertheile ins Destillat Schwefelcyansäure und Rhodanammonium gelangen und dann eine Reaction liefern können, die man mit Unrecht der Blausäure zuschreiben würde. Wenn er als Gegenversuch Eindampfen eines Theiles des Destillates mit Ammoniak allein und demnächstige Prüfung mit Eisenchlorid empfiehlt, so würde dieser zwar den Beweis vorhandenen Rhodanwasserstoffes liefern können, aber doch nur dann endgültig für denselben zeugen, wenn keine Spur von Schwefelwasserstoff sich im Destillate befindet. Wie leicht aber kommen Spuren dieses Körpers in die De-

---

1) Toxicologie, pag. 196. Vergl. auch Almén in Upsala Läkarefor. Forh. Bd. 6, p. 385.

2) Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass die Reaction der Pikrinsäure nicht von mir, sondern von Braun und von Carey Lea entdeckt worden ist und glaube, dass es zweckmässig wäre, wenn Ausstellungen an die letzteren und nicht an meine Adresse gerichtet würden.

stillate von Substanzen vor, welche eiweissartige Bestandtheile enthalten. Will man wirklich Rhodan völlig ausschliessen, so verfahre man in derselben Weise wie Otto zur Unterscheidung von Ferrocyan (§. 72).

Muss man mit derselben Portion, welche zur Reaction 1 benutzt worden, auch diese Probe ausführen, so erhitzt man nach Selmi das Berlinerblau mit Quecksilberoxyd, filtrirt, zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und lässt nach abermaliger Filtration im Filtrate durch Erwärmen mit Ammoniak etc. Rhodanammonium entstehen.

4. Eine Probe wird über etwas Borax rectificirt[1]), das Destillat mit Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es muss, wenn Blausäure zugegen, ein weisser käsiger Niederschlag entstehen, der in verdünnter Salpetersäure nicht, in Kali und in Ammoniak leicht löslich ist. Aus letzterer Lösung wird er durch Salpetersäure wieder gefällt. Dieser Niederschlag gewaschen, getrocknet, in einer engen Glasröhre erhitzt, bräunt sich (Paracyansilber) und entwickelt den charakteristischen Geruch des Cyangases.

5. Hat man noch etwas Material zur Verfügung, so kann man auch noch folgenden, von Lassaigne empfohlenen Versuch anstellen. Man versetzt 1 CC. des Destillates mit etwa 1—2 Tropfen Kupfervitriollösung und so viel Kali- oder Natronlauge, dass alkalische Reaction eintritt und Kupferoxydhydrat sich abscheidet. Später wird wenig Salpeter- oder Schwefelsäure hinzugefügt, so dass die Flüssigkeit wieder sauer reagirt. Es müste, falls Blausäure zugegen, ein weisser Niederschlag von Kupfercyanür bleiben. Empfindlichkeitsgrenze bei 0,00006 Grm. in 1 CC. Lösung. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Blausäure unter Abscheidung von Quecksilber Cyanid.

6. Auch eine von Carey Lea empfohlene Art der Nachweisung kann hier noch erwähnt werden. Wird das Destillat mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten, möglichst neutralen Mischung von Ammoniumeisenoxydulsulfat und Urannitrat zusammengebracht, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Empfindlichkeitsgrenze nach Carey Lea bei 0,000003 Grm. Anstatt Urannitrat kann auch ein Kobaltsalz angewendet werden.

7. Entschieden die empfindlichste Reaction auf Blausäure ist die von Schönbein empfohlene mit Guajac. In einer Probe des Destillates werden einige Tropfen sehr verdünnter (ca. 1:1000) Kupfervitriollösung gesetzt und dann frisch bereitete 3 procentige Guajactinctur hinzugefügt. Beim Umschütteln zeigt sich eine blaue Färbung des Gemisches, selbst bei Verdünnungen 1:100000. Will man gasförmige Blausäure darthun, etwa beim Oeffnen der Gefässe, in welchem die Untersuchungsobjecte übersandt worden, so benetzt man ein Stück schwedischen Filtrirpapiers mit der Tinctur und Kupferlösung und hängt sie in dem zu untersuchenden Gasgemische auf. Auch bei der Section wird man in letzterer Form das Reagens häufiger mit Erfolg handhaben können. Schönbein beobachtete die Blaufärbung des Papieres noch in einem 46 Lit. halten-

[1]) Um etwa vorhandene Salzsäure fortzuschaffen.

den Ballon, nachdem er in denselben einen Tropfen 1 procentiger Blausäure gegossen hatte, desgl. in einer 10 Lit. fassenden Flasche, in die er ein erbsengrosses Stück Cyankalium gebracht hatte. Leider wird die Reaction auch durch einige andere Körper z. B. Ammoniak und seine flüchtigen Salze hervorgerufen. Sie ist deshalb bei positivem Ausfall niemals für Blausäure endgültig beweisend, wohl aber kann man bei negativem Resultat behaupten, dass Blausäure nicht nachzuweisen sei, vergl. auch Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 13, p. 7. Auch Chlor, Brom, Ozon etc. geben unter denselben Umständen die Blaufärbung.

§. 71. Nach der in §. 69 angegebenen Methode wird nicht nur die im freiem Zustande vorhanden gewesene Blausäure abgeschieden, auch das in Form von Cyankalium, Cyannatrium, Cyanzink vorhandene Cyan geht so als Blausäure ins Destillat. Cyanquecksilber würde erst bei Einwirkung von concentrirter Säure zur Zersetzung kommen und Blausäure dem Destillate mittheilen. Uebrigens hat man nur dann nöthig, auf Cyanquecksilber zu reagiren, wenn Quecksilber bei der Untersuchung auf Metallgifte dargethan worden. Aus den zur galvanoplastischen Vergoldung und Versilberung angewendeten Lösungen von Cyankaliums mit Cyangold und Cyansilber macht Destillation mit verdünnter Säure wenigstens das, dem überschüssigen Cyankalium entsprechende, Quantum Blausäure frei. Jene technisch wichtigen Doppelverbindungen, die unter dem Namen von gelbem und rothem Blutlaugensalz Anwendung finden, ebenso Berlinerblau, Turnbull's Blau und das Zincum ferro-cyanatum, die sämmtlich die Wirkungen der Blausäure nicht theilen, werden alle bei 100° durch Destillation selbst mit verdünnter Säure, wie sie hier zur Anwendung kommt, theilweise zersetzt, indem Blausäure entsteht[1]). Es ist deshalb durchaus nöthig, sich, wenn Blausäure gefunden ist, zu überzeugen, ob auch etwa eine dieser letzt genannten Verbindungen vorhanden. Man zieht, um gelbes und rothes Blutlaugensalz zu suchen, einen Theil des Objectes durch Maceration mit Wasser und etwas Schwefelsäure aus, filtrirt, theilt das Filtrat in 2 Theile und prüft den einen mit Eisenchlorid, den zweiten mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol. Ein in der ersten Probe entstandener blauer Niederschlag würde gelbes, ein in der zweiten Probe entstandener blauer Niederschlag rothes Blutlaugensalz anzeigen. Der Fall wird in der Praxis gewiss selten eintreten, dass man als Quelle gefundener Blausäure Blutlaugensalz darthun wird. Dagegen erscheint mir die Frage sehr wichtig, ob, wenn gelbes Blutlaugensalz vorhanden ist, dieses nicht aus Cyankalium oder Blausäure entstanden sei. Namentlich werde ich mich zu dieser Frage veranlasst sehen, wenn das Untersuchungsobject deutlich alkalisch reagirt. Schon ein kleines Quantum von Kohlenstoffeisen, welches in dem, nach Liebig's Methode bereiteten,

---

[1]) Almén behauptet sogar, dass Blutlaugensalz im Magen durch Zersetzung Spuren von Blausäure liefere.

Cyankalium suspendirt geblieben, kann sich bei Gegenwart von Wasser wieder mit einem Theile des Cyankaliums zu Kaliumeisencyanür umwandeln. Ebenso muss, wenn Cyankalium oder ihm analoge Verbindungen bei Gegenwart freien Alkali's mit Eisenoxydulsalzen in Berührung kommen, gelbes Blutlaugensalz entstehen. Eine Entscheidung der Frage, ob solche Processe wirklich stattgehabt, ist oft nicht in der Gewalt des Chemikers.

§. 72. Hat man gelbes Blutlaugensalz auffinden und früher schon Blausäure durch Destillation aus dem Untersuchungsobjecte abdestilliren können, so soll man, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass wirklich Blausäure (Cyankalium etc.) neben Blutlaugensalz zugegen sei, nach Taylor u. A. noch einen zweiten Destillationsversuch mit einem Theile der Originalsubstanz vornehmen und zwar bei möglichst niederer Temperatur mit möglichst wenig und sehr schwacher Säure (Weinsäure). Ein Theil des Untersuchungsobjectes soll auf ein Uhrglas gebracht, mit Weinsäure schwach angesäuert, das Uhrglas mit einem gleich grossen Glase bedeckt werden, auf dessen concave Seite man einen Tropfen Schwefelammonium gebracht hat. Man erwärmt nur gerade so stark, dass sich keine Wassertropfen an der oberen Schale absetzen (40—50^{0}), nimmt nach einiger Zeit das obere Glas fort, trocknet das Schwefelammonium vorsichtig aus, benetzt mit ganz verdünnter Salzsäure und versucht, ob ein Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung die blutrothe Färbung des Rhodaneisens eintreten lässt. Als Vorprobe auf Blausäure und Cyan überhaupt kann ich diese Methode allenfalls gelten lassen, doch scheint sie mir nicht zu genügen, weil gelbes Blutlaugensalz in der That schon mit sehr verdünnter Weinsäure und unter 100^{0} Cyanwasserstoff entwickelt.

Auch die von Pöllnitz empfohlene Nachweisungsmethode hat mir keine befriedigenden Resultate gegeben. Die Originalsubstanz soll nach dem genannten Autor mit soviel neutraler Eisenchloridlösung versetzt werden, dass alles Kaliumeisencyanür zu Berlinerblau umgewandelt werde. Man macht dann mit Soda schwach alkalisch, führt später durch Weinsäure schwach saure Reaction herbei und unterwirft der Destillation[1]). Es kommt hier darauf hinaus, dass Berlinerblau beim Erwärmen mit verdünnten Säuren schwieriger Blausäure abgiebt, als Kaliumeisencyanür.

Es ist mir nicht gelungen, wenn ich gelbes Blutlaugensalz mit soviel Eisenchlorid versetzte, dass das Filtrat durch Eisenoxydsalze nicht weiter verändert wurde, ein völlig blausäurefreies Destillat zu erhalten, falls nicht vor der Destillation die Flüssigkeit filtrirt und so alles präcipitirte Berlinerblau entfernt wurde. Selbst wenn das Gemisch nach Zusatz des Eisenchlorides 24 Stunden gestanden hatte und der Niederschlag compacter geworden, wurde ein gleiches Resultat erhalten. Nicht besser war es, als ich anstatt des Eisenoxydsalzes Zinkvitriol anwandte. Es scheint mir ferner die Methode von Pöllnitz insofern gefährlich, als in der Hand eines weniger Geübten auch das in Form von

---

[1]) Otto „Anleitung zur Ausmittl. d. Gifte". 3. Aufl. p. 14.

Blausäure oder Cyankalium vorhandene Cyan in ein Doppelcyanür übergeführt werden könnte, sobald man einen Ueberschuss des Eisensalzes angewendet hatte.

Empfehlung verdient eine von Otto [1]) erwähnte Methode. Die zu prüfende Masse wird schwach sauer gemacht, dann die Säure mit frisch gefälltem, kohlensaurem Kalk, den man im Ueberschuss anwendet, neutralisirt und endlich bei 50 ⁰ (nicht höher) destillirt. Kohlensaurer Kalk neutralisirt wohl die Ferrocyanwasserstoffsäure und den Rhodanwasserstoff, der hier also zu gleicher Zeit ausgeschlossen wird, aber nicht die Blausäure (conf. §. 68 u. §. 70, 3).

Um Cyankalium, resp. Blausäure neben Blutlaugensalz, Berlinerblau, Zincum ferrocyanatum darzuthun, hat sich mir auch folgende Modification der Pöllnitz'schen Methode als brauchbar erwiesen. Die zu untersuchende Substanz wird mit soviel Wasser gemischt, dass ein dünner Brei entsteht, den man nach einiger Maceration colirt. Die Colatur wird, wenn sie nicht sauer reagiren sollte, mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzt, bis deutlich saure Reaction vorhanden, jedoch ohne überflüssig Säure zuzugeben. Man mischt dann so lange mit möglichst neutraler Eisenchloridlösung, als ein Präcipitat erfolgt, und filtrirt dieses ab. Das klare Filtrat wird mit soviel neutralem weinsaurem Kali versetzt, dass sicher die freie Mineralsäure an Kalium gebunden wird und nun destillirt.

Man kann auch nach Almén, wo Ferrocyankalium etc. neben Blausäure vermuthet wird, die letztere mittelst eines durchgeleiteten Luftstromes — besser wohl Kohlensäure (Jacquemin) — aus dem nicht erwärmten Objecte fortführen, durch ganz verdünnte Natronlauge absorbiren und später durch die Rhodanreaction darthun. Ferrocyankalium wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht Blausäure geben (siehe indessen den Schluss von §. 69).

§. **73.** Würde übrigens gelbes oder rothes Blutlaugensalz einmal in einem Untersuchungsobjecte vorkommen, so müsste meistens schon ein Theil dieser Salze durch Gegenwart irgend welcher eisenhaltiger Substanzen zersetzt und in blaugefärbte Verbindungen übergeführt sein, deren auffällige Färbung die Aufmerksamkeit auf die hier besprochenen Verbindungen lenken muss. Dasselbe gilt von dem Falle, wo Berlinerblau oder Turnbull's Blau als Beimischung eines Untersuchungsobjectes anwesend. Für diese ist beachtenswerth, dass sie bei Digestion mit verdünnter Kalilösung theilweise in lösliche Doppelcyanüre übergehen, welche, nachdem filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt worden, mit Eisenoxydsalzen wiederum blaue Niederschläge liefern. Auch Ferrocyanzink ist in verdünnter Kalilösung löslich. Man braucht auf diese Substanz übrigens nur dann Rücksicht zu nehmen, wenn die Untersuchung auf Metalle Gegenwart von Zink bewiesen hatte.

---

[1]) Otto „Anleitung zur Ermittl. d. Gifte". 3. Aufl. p. 14, durch briefliche Mittheilung vervollständigt.

§. **74.** Wäre eine Vergiftung mit Cyanzink geschehen, so würde man bei der Untersuchung auf metallische Gifte das Zink finden, ebenso müsste die Untersuchung auf metallische Gifte die Gegenwart des Silbers und Goldes darthun, falls Doppelcyanüre des Kaliums mit diesen Metallen vorlägen. Schwierig ist es, nachzuweisen, dass eine Vergiftung mit Cyankalium ausgeführt worden, oder dass die nach obigem Verfahren gefundene Blausäure in Form von Cyankalium in das Untersuchungsobject gelangt sei. Es sind eben die Kaliumverbindungen meistens constante Bestandtheile solcher Untersuchungsobjecte, wie sie bei gerichtlich chemischen Untersuchungen vorkommen. Wenn sich desshalb auch die stark alkalische Reaction, die dem Cyankalium zukommt, die ätzenden Eigenschaften, deren Wirkung sich mitunter, wo das Gift in einen leeren Magen gelangte, an den Wandungen desselben nachweisen lässt, als Anhaltspunkte benutzen lassen, um die Vermuthung geschehener Vergiftung mit Cyankalium zu begründen; bewiesen kann letztere dadurch nicht werden. Selbst eine quantitative Bestimmung des Kaliumgehaltes, für die das bei Gelegenheit der ätzenden Alkaligifte zu Sagende (§. 532) als Grundlage dienen kann, wird in vielen Fällen nicht alle Zweifel heben, weil bekanntlich schon sehr geringe Mengen von Cyankalium hinreichen, den Tod herbeizuführen.

Vermuthet man im Untersuchungsobjecte Cyanquecksilber, dann kann man versuchen, es durch Auskochen mit Wasser in Lösung zu bringen. Die Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt, wohl aber giebt mit letzterem Quecksilberchlorid einen Niederschlag. Die filtrirte Flüssigkeit kann zur Trockne verdunstet werden, der Rückstand wird beim Erhitzen zu Quecksilber, Cyan und Paracyan zerlegt. Wird das Erhitzen einer kleinen Probe des Rückstandes in einem Glasröhrchen ausgeführt, so würde der charakteristische Cyangeruch wahrgenommen werden.

§. **75.** In den unter dem Namen Aqua Amygdalarum und Laurocerasi etc. officinellen Präparaten finden sich neben Blausäure auch noch Bittermandelöl. Bei einem Destillationsversuche würde, falls eine Vergiftung mit diesen Präparaten stattgefunden hätte, auch auf diese Substanz zu achten sein. Nachdem man in den ersten Antheilen des Destillates die dort reichlicher vorhandene Blausäure nachgewiesen, ist es räthlich, die Destillation noch eine Zeitlang fortzusetzen, um ein Destillat, in dem grössere Mengen Bittermandelöl sind, zu erlangen. Schütteln mit gefälltem Quecksilberoxyd würde aus einem solchen Destillate, falls es noch Blausäure enthält, diese fortnehmen, so dass eine Flüssigkeit, welche nur Blausäure hat, dadurch geruchlos werden müsste, während ein Bittermandelöl haltendes Destillat auch nach dem Schütteln mit Quecksilberoxyd noch den (reinen) Bittermandelölgeruch zeigt. Beim Schütteln mit Petroleumäther geht Bittermandelöl aus wässriger in die ätherische Lösung über (vergl. §. 31, §. 46 und §. 60).

§. **76.** Bei einer Vergiftung mit Blausäure, Cyankalium, Cyanzink etc. legt man eine Probe des Blausäure haltenden Destillates als Corpus delicti vor. Auch den Niederschlag von Berlinerblau, den man aus dem

Destillate gewonnen, kann man beifügen. Sollte man befürchten müssen, dass die im Destillate vorhandene freie Blausäure vor der Gerichtsverhandlung, oder bevor sie den Ort der Superrevision erreicht, zersetzt werde, so würde es vorzuziehen sein, das Destillat mit salpetersaurem Silberoxyd zu fällen und das erhaltene Cyansilber als Corpus delicti einzusenden. Bei Vergiftung mit Cyanquecksilber kann man versuchen, das Gift in Substanz zu gewinnen und vorzulegen.

§. 77. Will man die aus dem Untersuchungsobjecte darstellbare Blausäure quantitativ ermitteln, so wird so verfahren, dass aus einer gewogenen Menge desselben unter Beobachtung der früher erwähnten Cautelen die Blausäure abdestillirt wird. Das Destillat muss über gepulverten Borax rectificirt und aus der so gereinigten Flüssigkeit, nachdem sie durch Salpetersäure angesäuert worden, durch salpetersaures Silberoxyd das Cyan völlig ausgefällt werden. Der Niederschlag muss auf vorher tarirtem Filter abfiltrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann bei 110 ^{0} getrocknet und endlich zwischen tarirten Uhrgläsern gewogen werden. 100 Th. des Niederschlages entsprechen 20,15 Th. wasserfreier Blausäure oder 48,66 Th. Cyankalium, oder 43,68 Th. Cyanzink. Man hat aber zu berücksichtigen, dass man aus organischen Gemengen durch Destillation niemals alle die Blausäure gewinnen kann, die frei oder in Form von Cyanüren in ihnen vorhanden ist. Ein Theil der Säure wird stets zersetzt.

§. 78. Ueber die hier behandelten Cyanverbindungen mag noch Folgendes gesagt sein.

Die Blausäure riecht eigenthümlich und schmeckt scharf bitter. In Wasser und Weingeist löst sich Blausäure in jedem Verhältnisse; die Lösungen röthen Lackmus nur schwach; die wässrige Lösung hat ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser. Die wässrigen Verdünnungen der Blausäure, wie sie z. B. in dem Acidum hydrocyanatum vorliegen, zersetzen sich leicht, im Allgemeinen um so leichter, je verdünnter sie sind. Als Zersetzungsproducte sind zu nennen: ameisensaures Ammoniak, Cyanammonium, braun gefärbte Stoffe etc. Auch die alkoholischen Lösungen sind zur Selbstzersetzung disponirt, wenn auch in geringerem Grade, als die wässrigen. Zusatz sehr geringer Mengen einer Mineralsäure (Schwefelsäure) erhöht die Beständigkeit der wässrigen Solutionen. Mässig concentrirte Schwefel- und Salzsäure zersetzen in der Wärme, indem ameisensaures Ammoniak entsteht.

Cyankalium (Kalium cyanatum) wird jetzt in bedeutenden Mengen bei der galvanischen Vergoldung [1]), sowie zu photographischen Zwecken benutzt, was eine Erklärung dafür gewährt, dass in den letzten Jahren Vergiftungen mit diesem Präparate häufiger vorgekommen.

Das reine Cyankalium ist farblos, krystallinisch; die Krystalle sind regulär, meistens Würfel. Es ist stark hygroskopisch; in Wasser fast in jedem Verhältniss löslich, auch in kochendem Alkohol, schwerer in kaltem löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch; sie entwickeln beim Stehen an der Luft den Ge-

[1]) In den Flüssigkeiten, die zum Vergolden und Versilbern angewendet werden, ist zwar als Hauptbestandtheil die im Wasser lösliche Doppelverbindung des Cyankaliums mit den Cyaniden des Goldes und Silbers vorhanden, indessen kommt in denselben durchgängig auch ein beträchtlicher Ueberschuss mit Cyankalium vor. Wenn eine Vergiftung mit solchen Flüssigkeiten erfolgt ist, so würde der Tod also nicht allein den erstgenannten Doppelcyaniden, sondern auch dem Cyankalium zuzuschreiben sein.

ruch nach Blausäure und zersetzen sich freiwillig um so leichter, je verdünnter sie sind. Auch hier treten Ameisensäure und Ammoniak als Zersetzungsproducte auf. Ist es völlig wasserfrei, so kann es in indifferenter Atmosphäre ohne Nachtheil zum Glühen erhitzt werden. Erst bei Weissglühhitze verflüchtigt es sich (Auftreten von Cyankalium unter den Producten der Hochöfen). In sauerstoffhaltiger Atmosphäre erhitzt, verwandelt es sich in cyansaures Kali. Das namentlich zu technischen Zwecken bestimmte, nach der Liebig'schen Methode dargestellte Salz enthält stets cyansaures Kali [1]). Wasserhaltiges Cyankalium erleidet in der Hitze tiefergehende Zersetzung. Eine Lösung von Cyankalium in Wasser muss die in §. 70 beschriebenen Reactionen der Blausäure geben, ausserdem selbstverständlich die den Kaliumsalzen zukommenden. Die wässrige Lösung, mit Eisen in Berührung, löst dieses, indem gelbes Blutlaugensalz entsteht.

Cyanzink (Zincum cyanatum sine ferro) ist weiss, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium; das in verdünnter Schwefelsäure gelöste Salz muss, nachdem die Lösung durch Erwärmen von aller Blausäure befreit ist, die dem Zink zukommenden Reactionen zeigen.

Cyanquecksilber krystallisirt in quadratischen Prismen. Es löst sich in 8 Theilen kaltem Wasser, leichter in kochendem. Durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff wird es leicht zerlegt, während es die Einwirkung verdünnter Schwefel- und Salpetersäure ohne Zersetzung erträgt. Erhitzt liefert es, wie gesagt, Cyan, Quecksilber und braunes, nicht flüchtiges Paracyan.

Cyansilber-Cyankalium ist farblos krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Mit Salzsäure versetzt, entwickelt es Blausäure, indem Chlorsilber fällt; mit Salpetersäure angesäuert, zerlegt es sich, indem die Hälfte der Blausäure frei wird und Cyansilber als weisser käsiger Niederschlag fällt. Letzterer abfiltrirt, getrocknet und erhitzt, muss den Geruch nach Cyan entwickeln, indem zugleich die eintretende braune Färbung die Entstehung von Paracyansilber anzeigt.

Goldcyanür-Cyankalium ist farblos, in Wasser löslich. Die wässrige Lösung, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, entwickelt Blausäure; erhitzt man eine Zeitlang, so wird meistens alles Cyan als Blausäure ausgetrieben und es scheidet sich dann das Gold als solches aus. Sollte die Abscheidung nicht vollständig erfolgen, so braucht man nur eine Zeitlang mit etwas Oxalsäure zu erwärmen.

Goldcyanid-Cyankalium ist gelb, leicht löslich.

Kaliumeisencyanür (gelbes Blutlaugensalz, Kalium ferrocyanatum, Kali borussicum, Kali zooticum) krystallisirt in gelblichen Quadratoctaëdern mit 3 Atom Krystallwasser, die es zwischen 100° und 110° abgiebt. Es löst sich in 2 Theilen siedenden Wassers und 4 Theilen kalten Wassers; sehr schwer löslich ist es in Weingeist. Bei Glühhitze zerfällt es in Kohlenstoffeisen und Cyankalium. Mit Salzsäure und Aether versetzt, giebt es weissen krystallinischen Niederschlag von Ferrocyanwasserstoffsäure, der an der Luft bald blau wird. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt, indem Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure frei werden. Salpetersäure wandelt in Nitroprussidverbindungen um. Chlor, auch Ozon, verwandeln zu rothem Blutlaugensalz, doch wird letzteres durch einen Ueberschuss des ersteren weiter zersetzt. Eine wässrige Lösung von gelbem Blutlaugensalz giebt mit Eisenoxydsalzen blauen Niederschlag (Berlinerblau), der in verdünnten Säuren unlöslich, in Alkalien, auch in einer Lösung von Oxalsäure, sowie in saurem weinsaurem Ammoniak löslich ist, und zwar mit Alkalien farblose, mit Oxalsäure blaue, mit weinsaurem Ammoniak violette Lösung giebt. Mit Zinkvitriol liefert gelbes Blutlaugensalz weissen Niederschlag (Zincum ferrocyanatum), mit den Lösungen der Bleioxyd-, Queck-

[1]) Es findet sich im Handel meistens zu farblosen Stengeln ausgegossen. Cyanate sind übrigens nach Rabuteau als unschädlich zu betrachten.

silberoxydul- und Silberoxydsalze ebenfalls weisse Niederschläge. Mit einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd giebt gelbes Blutlaugensalz schönen rothbraunen Niederschlag, mit Kupfervitriolsolution ebenfalls roth-braunen Niederschlag, mit ammoniakalischer Lösung von Kupfervitriol gelben krystallinischen Niederschlag. Reine Eisenoxydulsalze fällen anfangs die Lösung des gelben Blutlaugensalzes weiss, der Niederschlag wird aber in Berührung mit der Luft bald blau.

Will man Blutlaugensalz auf eine Beimengung von Cyankalium prüfen, so muss man das gepulverte Salz mit starkem Alkohol extrahiren. Cyankalium geht in Lösung, der Verdunstungsrückstand dieser Lösung muss die Reactionen des Cyankaliums zeigen. Auch die in §. 70, 2 beschriebene Reaction mit Pikrinsäure kann, da sie vom Kaliumeisencyanür nicht getheilt wird (Jacquemin), benutzt werden um die Beimengung von Cyankalium zu erkennen.

Das Berlinerblau (Ferriferrocyanid, Coeruleum berolinense, parisiense etc.) ist, wie schon oben beschrieben, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, in den Solutionen der Oxalsäure und des weinsauren Ammoniaks löslich. Die Löslichkeit in Oxalsäure wird bei Herstellung von blauer Dinte verwerthet. Eine solche Dinte würde wegen ihres Gehaltes an Oxalsäure giftig wirken. Berlinerblau besitzt intensiv blaue Farbe. Löst man es in verdünnter Alkalilauge, so entsteht wieder Blutlaugensalz, oder eine ihm analoge Substanz.

Das Ferrocyanzink (Zincum ferrocyanatum, Zincum zooticum, Zincum cyanatum cum ferro) ist weiss, amorph, in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich. Auch diese Verbindung giebt mit verdünnten Mineralsäuren (und Weinsäure) in der Kälte keine Blausäure, wohl aber bei Siedetemperatur. Wenn man die Reactionen des darin vorhandenen Zinks anstellen will, muss das Cyan durch Glühen oder durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure zuvor zerstört worden.

Kaliumeisencyanid (rothes Blutlaugensalz, Kalium ferrocyanidum) krystallisirt in dunkelrothen Krystallen, die nach Kopp monoklinisch sind. Es löst sich in 2,5 Theilen Wasser von 16^0 und 1,3 Theilen siedenden Wassers; in Alkohol ist es unlöslich. Die wässrige Lösung ist anfangs braunroth, wird aber bald durch Zersetzung grünbraun. Das Salz wirkt stark oxydirend, es scheidet aus Jodkalium Jod ab. Reducirende Stoffe (Natriumamalgan) verwandeln in gelbes Blutlaugensalz. Ozon, Chlor und Salpetersäure zerlegen; auch Schwefelsäure zerstört. Salzsäure und Aether scheiden die braune, krystallinische, sehr leicht zersetzliche Ferridcyanwasserstoffsäure ab. Viele Salze der schweren Metalle geben mit rothem Blutlaugensalz in Wasser unlösliche Niederschläge; Eisenoxydsalze färben die Lösung braun, Eisenoxydulsalze fällen blauen, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag (Turnbull's Blau). Es wird im Körper zu gelben Blutlaugensalz reducirt und in dieser Form ausgeführt.

Nitroprussidnatrium, welches mitunter als Reagens angewendet wird, krystallisirt in rubinrothen Krystallen, ist in 2,5 Theilen kalten Wassers löslich. Die Lösung wird durch Kupferoxydsalze graugrün gefällt, durch Zinkoxydsalze blassroth, durch Eisenoxydulsalze lachsfarben, durch Eisenoxydsalze nicht gefällt. Lösliche Sulfurete (Schwefelammonium) färben sie vorübergehend schön blauviolett. Die Wirkungen dieser Verbindung sind noch nicht genügend geprüft und Vergiftung mit denselben nicht beobachtet worden.

§. 79. Ueber die Wirkungen des Rhodankaliums sind wir trotz der Arbeiten Bernard's, Pelikan's, Setschenow's u. A. immer noch nicht genügend unterrichtet. Noch neuerdings wurde z. B. wiederum behauptet, dass bei Injectionen in's Blut nur die Wirkung des Kaliums in Betracht komme. Dass eine Vergiftung bei Menschen bereits beobachtet worden,

ist unwahrscheinlich. In der Deutung eines von Taylor citirten Falles stimme ich Husemann [1]), der denselben für Vergiftung mit gasförmiger Blausäure erklärt, bei.

Vor mehreren Jahren ist eine nicht tödtlich endende Vergiftung mit Quecksilberrhodanür zur Beobachtung gekommen. Die Symptome derselben entsprechen denjenigen, wie sie bei Intoxication mit starkwirkenden Quecksilberpräparaten (Sublimat etc.) beobachtet werden, so dass als der wesentliche Bestandtheil dieser Verbindung das Quecksilber aufgefasst werden darf. Es ist dies wichtig, da bekanntlich die bezeichnete Rhodanverbindung als Bestandtheil eines sehr gefährlichen Spielzeuges (Pharaoschlangen) in die Hände des Publikums gelangt ist. In den beim Abbrennen dieser Pharaoschlangen sich entwickelnden Dämpfen ist als hauptsächlich schädlicher Bestandtheil ebenfalls das Quecksilber zu bezeichnen.

§. **80.** Käme einmal ein Fall zur Untersuchung, in dem Vergiftung mit Rhodankalium oder einer anderen löslichen Rhodanverbindung vermuthet wird, so würde man wohl am besten das Object mit Wasser ausziehen, den colirten Auszug mit Salzsäure ansäuern und mit Eisenchloridlösung versetzen. Es müsste nun die so charakteristische blutrothe Färbung des Rhodaneisens eintreten. Rhodanquecksilber braucht nur berücksichtigt zu werden, falls man vorher schon Quecksilber aufgefunden.

§. **81.** Das reine Rhodankalium ist farblos, krystallinisch, in kaltem Wasser, auch in siedendem Alkohol leicht löslich. Nach dem Schmelzen in der Wärme wird es mit steigender Hitze braun, grün, endlich indigblau, beim Erkalten wieder farblos. Die wässrige Lösung lässt sich nicht lange unzersetzt aufbewahren; Salzsäure macht wohl anfangs farblose Rhodanwasserstoffsäure frei, bald aber wird durch einen Ueberschuss derselben das Produkt zu gelbem, in Wasser schwer löslichem Persulfocyan (Xanthanwasserstoff oder Ueberschwefelblausäure) zerlegt. Chlor scheidet aus der wässrigen Lösung orange Pseudoschwefelcyan ab, das in Wasser unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löslich ist.

Das Rhodanammonium, welches in der Photographie benutzt wird, ist ebenfalls farblos, es krystallisirt in säulenförmigen Krystallen. In Wasser und Alkohol löst es sich leicht. In den meisten Reactionen stimmt es mit dem Rhodankalium überein.

Das Quecksilberrhodanür ist farblos krystallinisch. In kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, leichter in kochendem; aus letzterer Lösung krystallisirt es beim Erkalten. In den Lösungen von Rhodankalium und Rhodanammonium ist es leicht löslich. Trocken erhitzt, verbrennt es unter äusserst starkem Aufblähen.

§. **82.** Das Rhodanallyl (ätherische Senföl) könnte hier ebenfalls noch genannt werden, wenn dasselbe auch bisher noch nicht zu Vergiftungen bei Menschen Anlass gegeben. Bei Versuchen, die Mischerlich an Kaninchen angestellt hat, waren grössere Mengen dieser Substanz nothwendig, um tödtliche Vergiftungen zu veranlassen. Im Falle derartiger Vergiftung wird man am Athem, auch an etwa gelassenem Harn, den charakteristischen Geruch des Oeles erwarten dürfen. Auch nach dem Tode

[1]) A. a. O. p. 227.

wird Magen- und Darminhalt denselben sicherlich darbieten, und daraus dürfte zunächst schon auf diesen Stoff geschlossen werden. Mitscherlich fand bei Kaninchen, die mit Senföl vergiftet worden, Magen und Darm wenig entzündet, aber mit milchweisser Schicht abgestossenen Epithels überkleidet; Nieren und Blase waren nicht entzündet. Doch ist zu bemerken, dass hier der Tod schon nach kurzer Zeit erfolgte. Vielleicht, dass erst bei langsamerem Verlaufe die Entzündungserscheinungen schärfer ausgeprägt auftreten. Wie beim Cantharidin, so behalten auch bei einer Vergiftung mit Senföl die Muskeln noch längere Zeit ihre Reizbarkeit.

§. **83.** Das Senföl würde durch Destillation unter Beobachtung der bei den ätherischen Oelen besprochenen Cautelen (§. 30 und §. 46) aus dem Objecte der Untersuchung abzuscheiden sein. Dem mit übergegangenen Wasser entzieht man dasselbe durch Aether.

§. **84.** Es ist farblos, bräunt sich aber allmählig an der Luft. In Wasser sinkt es unter, löst sich in demselben indessen sehr schwer. Alkohol und Aether lösen es. Es siedet bei 148°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Der eigenthümlich riechende Dampf reizt stark zu Thränen und erregt Niesen. Das Oel auf die Haut gebracht, zieht Blasen. Kalilauge zersetzt zu Sinapolin, Schwefelmetall und kohlensaurem Kali.

Anhang.

§. **85.** Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure werden nur zum geringen Theile durch die Destillationsprobe abgeschieden, vorausgesetzt, dass man das Object schonen will, um es noch zur Untersuchung auf Alkaloide etc. zu gebrauchen. Da nun diese Säuren leicht mit den schwer oder nicht flüchtigen durch Extraction gewonnen werden können und manches über die Säuren überhaupt zu Erwähnende auch für sie passt, wollen wir ihre Besprechung auf den letzten Hauptabschnitt verschieben. Es sollen aber dafür hier anhangsweise noch einige Substanzen vorgeführt werden, welche wie Flusssäure, Stickoxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure uns stets oder meistens als durch besondere Localumstände bedingte Beimengungen zur atmosphärischen Luft interessiren werden.

Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) und Fluorsilicium.

§. **86.** Mit ersterer, äusserst ätzenden Substanz, die bekanntlich zum Anätzen des Glases benutzt wird, sind einige Vergiftungen vorgekommen, bisher meistens nur durch unvorsichtige Inhalationen ihrer Dämpfe. Wenn sie hier durch die stark iritirende Wirkung auf die Schleimhäute selbst den Tod herbeiführen kann, so wird doch der chemische Nachweis der geschehenen Vergiftung an den betreffenden Stellen unmöglich sein, namentlich weil ein Mittel, um geringe Mengen von Flusssäure bei gleichzeitiger Gegenwart fremder Stoffe nachzuweisen, fehlt. Ein Fall, bei welchem sie in Lösung innerlich genommen worden, ist von King in „The Lancet“

Jg. 1873, 8. Febr., publicirt worden, bei dem aber von einem chemischen Nachweis des Giftes in den Leichentheilen nicht gesprochen wird. Sollte einmal die wässrige Lösung dem Chemiker vorgelegt werden, so wird er diese schon daran erkennen können, dass dieselbe, selbst wenn sie ziemlich verdünnt ist, Glas ätzt.

§. 87. Der Dampf des Fluorsiliciums und die concentrirte wässrige Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure könnten ebenfalls einmal zu Vergiftungen Anlass bieten. Beide dürften dort, wo sie in concentrirtem Zustande wirken, ähnliche Symptome veranlassen, wie Schwefelsäure. Das für gewöhnlich farblos gasförmige Fluorsilicium bildet an der Luft Nebel. Es zerfällt mit Wasser zu stark sauer reagirender Kieselfluorwasserstoffsäure und sich abscheidender gelatinöser Kieselsäure. Die wässrige Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure ist durch den gallertartigen Niederschlag, den sie in den Lösungen von Kalisalzen und den farblos krystallinischen Niederschlag, den sie in Barytsalzlösungen hervorbringt, charakterisirt.

Stickoxyd,

§. 88. und die durch Oxydation desselben an der Luft entstehende Untersalpetersäure haben ebenfalls, unvorsichtig eingeathmet, hier und da Anlass zu Vergiftungen, selbst mit lethalem Ausgang, gegeben. Die bisher vorgekommenen Fälle sind wenig genügend beschrieben. Auch hier handelt es sich vorzugsweise zunächst um Wirkungen auf die Respirationsorgane: Husten, Stickanfälle mit und ohne Auswurf. Letzterer ist mitunter von gelber Farbe beobachtet; vielleicht, dass man in ihm bei chemischer Untersuchung eine Oxydationsstufe des Stickstoffs (Salpetersäure) darthun könnte. Die gelben Faeces, die in einzelnen Fällen bei derartigen Intoxicationen beobachtet worden sind, werden vorläufig wohl eher dadurch gedeutet werden können, dass man eine Leberaffection voraussetzt, als durch die Annahme, dass Xanthoproteinsäure diese Färbung hervorgebracht habe. Das Stickoxyd ist an sich farblos; wenn es an die Luft kommt, wird es sogleich roth, weil es sich in Untersalpetersäure umwandelt. Letztere ist irrespirabel, sie röthet feuchtes Lackmus und bläuet Jodkaliumkleisterpapier.

Den genannten Körpern ähnlich würden die Chloruntersalpetersäure und verwandte Verbindungen wirken, die sich bei Behandlung von oxydirbaren Stoffen mit Königswasser entwickeln.

Kohlensäure und Kohlenoxyd.

§. 89. Diese beiden, für gewöhnlich gasförmigen Substanzen bewirken bekanntlich nur dort ernsthafte Intoxicationen, wo sie in reichlicherer Menge eingeathmet werden. In Bezug auf die Symptome derartiger Vergiftungen verweise ich namentlich auf Eulenberg's „Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen“[1]). Wir haben hier nur folgende Fragen zu erörtern:

---

1) Braunschweig, Vieweg 1865.

1. Lässt sich bei Vergiftungen mit Kohlensäure und Kohlenoxyd das Gift nach dem Tode im Körper darthun.

2. Wie kann in einem Luftgemenge Gehalt solcher Quantitäten von diesen beiden Substanzen, dass dieselben nachtheilige Wirkungen ausüben, nachgewiesen werden.

Wir wollen auf diese beiden Fragen für jede der genannten Substanzen besonders antworten.

§. **90.** Kohlensäure kommt in geringen Mengen bekanntlich als normaler Bestandtheil der atmosphärischen Luft vor. Die Menge, in welcher sie sich in dieser findet, beträgt bis gegen 0,04 Volumprocent. Reichlichere Mengen von Kohlensäure finden sich in solchen Localitäten, in denen sie bei mangelhaftem Luftwechsel, sei es durch den thierischen oder pflanzlichen Stoffwechsel (Keimen des Getreide — Malzfabrication etc.), sei es durch Gährungsprocesse (alkoholische Gährung etc.), durch Verbrennung organischer Stoffe (Kohlendunst, bei dem aber auch die Beimengung von Kohlenoxyd und Cyan zu beachten ist), durch vulcanische Thätigkeit (Hundsgrotte etc.), oder durch Abdunstung aus damit beladenen Wässern (Säuerlinge — Kohlensäuregehalt in Brunnenschachten etc.) frei wird. Die Menge der Kohlensäure, welche sich unter solchen Umständen in einem Raume ansammeln kann, ist natürlich davon abhängig, wie weit ein Wechsel der Luft möglich ist. In schlecht ventilirten Schulen etc. hat Pettenkofer den Kohlensäuregehalt auf 0,72 $^0/_0$ steigen sehen; in Kasernen will man sogar Steigerung bis zu 1 $^0/_0$ gefunden haben. In völlig abgeschlossenen Räumen beobachtete man, dass durch den Athmungsprocess der Gehalt an Kohlensäure bis zu 10 $^0/_0$ gesteigert werden könne. In Räumen, in denen organische Stoffe verbrennen, wird sich die Kohlensäure bis zu 10—12 $^0/_0$ anhäufen können. Ueber diesen Gehalt hinaus ist das Weiterbrennen wegen Sauerstoffmangels gehindert. Bekanntlich senkt man, um sich zu überzeugen, ob in Gruben, Brunnenschächten etc. die Luft kohlensäurereich ist, eine brennende Kerze in dieselben. Man kann annehmen, dass, falls letztere erlischt, der Gehalt von 10—12 $^0/_0$ Kohlensäure erreicht worden.

Es wird behauptet, dass eine Beimengung von 1 $^0/_0$ Kohlensäure zur atmosphärischen Luft beim Menschen bereits Unbehagen bewirkt und dass durch längeres Einathmen einer solchen Luft chronische Vergiftungen stattfinden mögen. Als äusserste Grenze, bis zu der das Leben eines Menschen noch nicht sogleich gefährdet wird, können wir wohl mit Liebig einen Kohlensäuregehalt von 10 $^0/_0$ bezeichnen. Der Nachtheil eines kohlensäurereichen Luftgemenges besteht darin, dass mit demselben nicht allein dem für gewöhnlich nicht mit Kohlensäure gesättigten Blute beträchtliche Mengen von dieser Substanz zugeführt werden, sondern dass auch die Abgabe der im Blute gebildeten Kohlensäure gehindert ist. Es wird in einer solchen Atmosphäre demnach mehr oder minder schnell eine Ueberladung des Blutes mit Kohlensäure statthaben, die unfehlbar für den Organismus schädlich ist, sei es insofern, als die Kohlensäure unter diesen Umständen

eine Narkose hervorzubringen vermag, sei es, dass, wie Bernard u. A. meinen, ein Uebertritt der zur Fortsetzung der Verbrennungsprocesse nöthigen Sauerstoffmenge gehindert werde und eine Art Erstickung eintritt. Die Gesammtmenge der im Blute von Menschen unter normalen Bedingungen vorkommenden Kohlensäure beträgt gegen 30 Vol. %.

§. **91.** Der Gerichtschemiker würde den Beweis liefern können, dass im Blute einer an acuter Kohlensäurevergiftung verschiedenen Person der angegebene Procentgehalt an Kohlensäure bedeutend überschritten ist; es ist indessen zu fragen, in wie weit dieses Resultat für die Diagnose der Vergiftung ausgenutzt werden kann. Zunächst kann einem solchen Resultate nur dann Bedeutung zuerkannt werden, wenn die Untersuchung sogleich nach dem Tode vorgenommen wird, da nur dann Sicherheit dafür vorhanden, dass nicht die Beschaffenheit des Blutes und das quantitative Verhältniss seiner gasförmigen Bestandtheile Aenderungen erlitten habe. Sodann ist zu beachten, dass auch unter anderen Bedingungen eine abnorme Steigerung der im Blute vorhandenen Kohlensäuremenge eintreten kann (Erstickungstod etc.). Endlich müssen wir überhaupt zugestehen, dass wir bisher zu wenig über die gasförmigen Bestandtheile des Blutes wissen, um sie zu einer solchen Diagnose auszunutzen. Die Frage, wie weit Altersverschiedenheiten Schwankungen des Kohlensäuregehaltes bedingen können, wie weit innerhalb verschiedener Gefässbezirke desselben Individuums derartige Schwankungen möglich sind, sind noch nicht genügend erörtert. Ich halte aus diesen Gründen die Bestimmung der im Blute vorhandenen Kohlensäure bei vermutheter Vergiftung mit diesem Agens nicht für erforderlich. Ebensowenig halte ich es für nöthig, hier auf eine Besprechung derjenigen Methoden, welche man zu solchen Bestimmungen benutzt, einzugehen. Diejenigen, welche sich über den Gegenstand belehren wollen, verweise ich auf Mittheilungen Setschenow's, Schöffer's und Sczelkow's, die sich in den Sitzungsberichten der Wiener Academie, Bd. 36, 41 und 45 befinden, ferner Nawrocki's in der Zeitschrift für anal. Chemie, Bd. 2, pag. 117.

Auch die anderweitigen Veränderungen, welche das Blut, oder vielmehr gewisse Bestandtheile desselben, bei Intoxicationen mit Kohlensäure erfahren, sind nicht so charakteristisch, dass sie unzweifelhaft die geschehene Vergiftung darthun könnten. Es gilt dies namentlich von den Veränderungen des Haemoglobins, welche eine eigenthümliche, dem Roth des Klatschrosensyrups nicht unähnliche Färbung des Blutes bedingen[1]).

§. **92.** Die zur quantitativen Bestimmung der in einem Luftgemenge vorhandenen Kohlensäure disponiblen Hülfsmittel müssen wir als befriedigend bezeichnen.

Die Kohlensäure ist eine farblose Gasart von stechend-säuerlichem Geruch und Geschmack. Das spec. Gewicht der gasförmigen Kohlensäure ist (bei 0° und 760 Mm. Druck) = 1,529, der Ausdehnungscoefficient ist, nach Magnus, = 0,369087 (nach Regnault bei constantem Druck = 0,371). In Wasser ist sie löslich (bei

[1]) Vergl. Heidenheim im Arch. f. physiol. Heilkunde, Bd. I, p. 250.

13,8° und gewöhnlichem Druck löst ein Liter Wasser 1,0652 Liter Kohlensäure, d. h. annähernd 2 Gramm. Die Löslichkeit steigt bis zu einer gewissen Grenze proportional dem Drucke, so dass bei 4 Atmosphären Druck ebenfalls gegen 1,06 Liter aufgenommen werden, welche jetzt aber gegen 8 Gramm wiegen). Für Alkohol ist die Löslichkeit der Kohlensäure grösser, als für Wasser (etwa 3mal so gross). Die Lösungen der Kohlensäure färben blaues Lackmuspapier vorübergehend röthlich. Kohlensäure in Alkalilaugen oder durch Kalk- oder Barytwasser geleitet, wird von denselben absorbirt. Die weissen Niederschläge, welche in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten beim Schütteln mit kohlensäurehaltiger Luft entstehen, können zur qualitativen Nachweisung der Säure dienen. Doch muss Kalkwasser etc. im Ueberschusse angewendet werden. Auch die löslichen Salze der Kohlensäure veranlassen in Kalk- und Barytwasser weisse Niederschläge.

§. 93. Will man mit einem verdächtigen Luftgemenge einen vorläufigen Versuch auf grössere Mengen Kohlensäure (mindestens 15—20 %) anstellen, so kann man einen graduirten Glascylinder mit der betreffenden Luftart füllen, dann, nachdem die Oeffnung desselben durch Quecksilber gesperrt worden, mittelst einer gebogenen Pipette einige CC. Kalilauge (1 : 2) in dem Cylinder aufsteigen lassen und nach etwa einviertelstündigem Aufbewahren, nachdem man häufiger vorsichtig die Flüssigkeit im Cylinder geschüttelt hat, die Volumabnahme des Luftgemisches, welche annähernd der absorbirten Kohlensäure entspricht, ablesen. Genaue quantitative Bestimmung der Kohlensäure in Luftgemengen[1]) kann in der Art ausgeführt werden, dass man ein gemessenes Quantum der zu untersuchenden Luft durch vorher gewogene Apparate hindurch leitet, von denen ein Theil dazu bestimmt ist, zunächst der zu untersuchenden Luft den Wasserdampf zu entziehen (mit Schwefelsäure befeuchteter Bimsstein, Chlorcalcium), während andere (mit Kalihydrat, gekörnten Natronkalk, oder am besten mit Bimssteinstücken, die mit concentrirter Kalilauge befeuchtet und dann wieder scharf ausgetrocknet worden, gefüllt) für Aufnahme der vorhandenen Kohlensäure berechnet sind[2]). Die Ausführung des Versuches macht keine Schwierigkeiten. Man saugt die Luft mittelst eines Aspirators, bei dem aus der Quantität des abgeflossenen Wassers oder Quecksilbers die Menge

[1]) Ich habe hier nur Gemenge von Kohlensäure mit atmosphärischer Luft im Auge, oder doch solche Gemenge, in denen nicht zugleich noch andere Substanzen sind, welche durch die zu bezeichneten Absorptionsmittel gebunden werden (Schwefelwasserstoff, Chlor etc.).

[2]) Die zur Entfernung der Feuchtigkeit bestimmten U-Röhren müssen mindestens einen Fuss hoch sein, so dass die Luft eine etwa 2 Fuss lange Schicht des mit Schwefelsäure getränkten Bimssteins oder des Chlorcalciums zu passiren hat. Das zur Aufnahme der Kohlensäure dienende U-Röhrchen kann etwas kleiner sein, jedoch muss das Luftgemenge doch auch mindestens durch eine 1 Fuss lange Schicht des Absorptionsmittels hindurchgehen. Der wie oben beschrieben vorbereitete Bimsstein ist aus doppelten Gründen zur Beschickung dieses Röhrchens geeignet. Einmal, weil er sehr schnell und vollständig die Kohlensäure absorbirt, dann, weil er das Gewicht des Röhrchens verhältnissmässig weniger vermehrt, als Kalistückchen. Die zu Absorptionsversuchen bestimmten Bimssteinstücken müssen möglichst gleichmässig gross sein (etwa linsengross) und frei von feinem Pulver. Man muss sich durch Saugen überzeugen, dass der Durchgang der Luft nirgends gehemmt ist.

des untersuchten Luftgemisches berechnet wird, langsam durch drei luftdicht mit einander verbundene U-förmige Röhren, die mittlere muss vorher genau gewogen worden sein. Sie enthält die zur Absorption der Kohlensäure bestimmte Substanz. Die erste ist zur Aufnahme der in der Luft vorhandenen Feuchtigkeit bestimmt (mit Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure benetztem Bimsstein gefüllt), die letzte ebenso vorgerichtete, die mit dem Aspirator verbunden ist, soll die aus diesem abdunstende Feuchtigkeit zurückhalten. An das erste der U-Röhren ist ein trockenes Glasrohr befestigt, welches bis in den Raum reicht, dessen Luft geprüft werden soll. Ist der Aspirator mit Wasser beschickt, so ist es gut, über das letztere eine dünne Oelschicht auszubreiten. Nachdem 10—20 Liter Wasser aus dem Aspirator abgeflossen (was nicht schneller als in etwa 2—5 Stunden vollendet sein darf), unterbricht man das Durchleiten und wägt die zur Aufnahme der Kohlensäure bestimmte Röhre.

Soll das so gefundene Resultat verwerthet werden, so muss man selbstverständlich das gefundene Gewicht Kohlensäure auf Raumtheile berechnen und zwar mit Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes, welche während des Versuches beobachtet worden. 1 Gramm Kohlensäure hat bei 0° und 760 Mm. Barometerstand ein Volum von 505,26 CC. [1]). Mit Zuhülfenahme der Formel

$$V = v \cdot \frac{760\,(1 + 0{,}00369\,.\,t)}{b}$$

in der v das Volum der gefundenen Kohlensäuremenge für 0° und 760 Mm., t die während des Versuchs beobachtete Temperatur und b den Barometerstand bedeutet, wird man die angedeutete Absicht erreichen. Sind grössere Mengen von Kohlensäure gefunden, so kann man ohne Schaden die Correctionen für den Wasserdampf unterlassen, sollte nur geringe Abweichung von dem Gehalt der atmosphärischen Luft beobachtet worden sein, oder wollte man ein möglichst genaues Resultat erzielen, so würde allerdings auf die ursprünglich in der Luft gewesene Feuchtigkeit und das im Aspirator der Luft mitgetheilte Quantum bei der Berechnung Rücksicht zu nehmen sein. In diesem Falle wäre es vorzuziehen, einen Quecksilberaspirator anzuwenden.

Die eudiometrische Bestimmung der Kohlensäure hat namentlich durch Bunsen Aufnahme gefunden. Bei derselben wird in einem über Quecksilber abgesperrten Quantum der zu untersuchenden Luft nach vorheriger Beseitigung der Feuchtigkeit durch Chlorcalcium die Kohlensäure durch Aetzkali absorbirt und ihre Menge nach Anbringung der für Barometerstand und Temperatur nöthigen Correctur direct aus der Volumabnahme berechnet. Diesen Weg wird man augenblicklich namentlich dann mit Vortheil einschlagen, wenn die kohlensäurereichen Luftgemische solcher Localitäten, die für den Experimentator nicht oder schwer zugäng-

[1]) D. h. in Dorpat. In Paris beträgt dasselbe 505,71 CC., in Berlin 505,52 CC.

lich sind (Erdgruben, Kellerräume etc.) untersucht werden sollen. Ich verweise in Betreff der Einzelheiten dieser Methode, namentlich auch der Anleitung zum Einsammeln des betreffenden Luftgemisches auf die „gasometrischen Methoden“ Bunsens[1]).

Pettenkofer hat ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft bewohnter Räume gegeben, welches wegen der Leichtigkeit der Ausführung und wegen der Leichtigkeit, mit der die dazu nöthigen Apparate zu beschaffen sind, empfohlen werden kann.

Pettenkofer lässt eine trockene Flasche von bekannter Capacität (etwa 5—6 Liter) mit dem zu untersuchenden Luftgemenge füllen und später die Kohlensäure durch Schütteln mit einem genau gemessenen Volum Barytwasser von bekannter Concentration fortnehmen. Durch Rücktitriren des ungesättigt gebliebenen Aetzbaryts mittelst Oxalsäure findet man leicht die Menge von Kohlensäure, welche in der in Untersuchung gezogenen Luft vorhanden gewesen. Das Füllen der Flasche mit dem fraglichen Luftgemenge geschieht so, dass man an Ort und Stelle längere Zeit (mindestens 5 Minuten) mittelst eines Blasebalges, dessen Spitze durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr verlängert ist, Luft in dieselbe bläst. Man trägt zugleich Sorge, dass neben dem in die Flasche führenden Glasrohre ein Raum frei bleibt, durch den die in der Flasche befindliche Luft ausgetrieben wird. Wenn man sicher ist, dass alle vorher vorhanden gewesene Luft durch das zu untersuchende Luftgemenge deplacirt worden, bringt man, je nachdem man mehr oder weniger Kohlensäure erwarten kann, 15—50 CC. der titrirten Barytlösung in die Flasche, verschliesst mit einer Kautschukkappe und schüttelt längere Zeit anhaltend. Es wird dann später in einem gemessenen Volum des durch Abstehen geklärten Barytwassers der noch vorhandene Aetzbaryt bestimmt. Die zu diesem Zwecke angewendete Barytlösung darf nicht zu concentrirt sein. Man stellt sie in der Regel so, dass je 1 CC. derselben einem CC. der Normaloxalsäurelösung correspondirt. Letztere enthält im Liter 2,8636 Gramm reine Oxalsäure, jeder CC. entspricht dann 1 Milligr. Kohlensäure. Hätte man also z. B. bei einem Versuche 15 CC. Barytlösung in die 5 Liter fassende Flasche gebracht, hätte man dann zum Rücktitriren von 10 CC. des wieder geklärten Barytwassers 2 CC. der Oxalsäurelösung, d. h. für die ganze Menge des ersteren 3 CC. verbraucht, so würde die in der Flasche gewesene Kohlensäure 12 CC. der Oxalsäurelösung entsprechen, d. h. die Flasche oder die 5 Liter in ihr gewesener Luft hätten 12 Milligr. Kohlensäure enthalten. Als Index beim Titriren der Barytlösung dient Curcumapapier, auf das man nach jedesmaligem Zusatz von Oxalsäurelösung einen Tropfen der Flüssigkeit bringt. Man lässt so lange von der Säure zutreten, bis ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit an der betroffenen Stelle des Papieres keinen bräunlichen Rand mehr entstehen lässt[2]). Fr. Schulze

---

[1]) Braunschweig, Vieweg 1857.

[2]) Das Curcumapapier wird aus schwedischem Filtrirpapier mit Curcumatinctur dargestellt. Letztere muss mit säurefreiem Weingeist bereitet sein. —

bringt die Curcumatinctur selbst in die Barytlösung, Schulze und Märker versetzen die letztere mit einigen Tropfen alkoholischer Lösung von rosolsaurem Kali und erkennen den Eintritt der Acidität an dem Uebergang der rothen Färbung in Gelb. Auch bei Verwerthung dieses Resultates muss natürlich die Temperatur und der Barometerstand, welche während des Versuches herrschten, berücksichtigt werden.

§. **94.** Kohlenoxyd ist als eins der wichtigsten Produkte der unvollständigen Verbrennung der Kohle oder des in organischen Substanzen vorhandenen Kohlenstoffes zu nennen (Bestandtheil des sogenannten Kohlendunstes, der Hochofengase und der bei anderen metallurgischen Processen sich entwickelnden Gasarten, des Leuchtgases[1]) etc. Es hat sich bisher nicht als constanter Bestandtheil der atmosphärischen Luft darthun lassen.

Auch das Kohlenoxyd muss als ein Gift bezeichnet werden, welches besonders leicht von den Lungen aus in den Körper aufgenommen wird und vom Blute aus wirkt[2]). Thatsache ist, dass die Blutkörperchen Kohlenoxyd zu binden vermögen und dass Kohlenoxyd aus dem Blute ein dem seinigen gleiches Volum Sauerstoff frei macht[3]). Wenn demnach als eine der Todesursachen bei Kohlenoxydvergiftung die Entsauerstoffung des Blutes bezeichnet werden muss, so kann die damit zusammenhängende Störung in der Verbrennung dennoch nicht als alleinige Todesursache aufgefasst werden (vergl. hierüber Klebs a. a. O.). Wenigstens ein Theil des Kohlenoxydes hält sich im Blute damit vergifteter Thiere mehrere Tage.

§. **95.** Beim Durchleiten von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft durch ein derartiges Blut will Eulenberg einen (jedenfalls nur kleinen) Theil des Kohlenoxydes wiederum in Freiheit setzen. Als er das Gas längere

---

Die Oxalsäurelösung wird in kleinen Flaschen (von etwa 100 CC. Capacität) und im Dunkeln aufbewahrt; im Lichte zersetzen sich verdünnte Oxalsäurelösungen allmählig. Das Barytwasser, dessen Titre nach der Oxalsäurelösung gestellt wird, muss aus möglichst reinem Aetzbaryt, der namentlich keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten darf, hergestellt werden. 1 Liter der Barytlösung enthält annähernd 7 Gramm Barythydrat. Für kohlensäurereiche Gemenge kann man eine etwas concentrirte Lösung anwenden, so dass 30 CC. derselben 90 Milligr. Kohlensäure correspondiren. Die Barytlösungen bewahrt man in Flaschen auf, aus denen sie mit Saugpipetten aus einem Heberrohre mit Quetschhahn abgezogen werden können, während die eintretende Luft durch mit Kalilauge befeuchteten Bimsstein streicht.

[1]) Ueber Vergiftung mit Leuchtgas siehe die gleichlautende Monographie Kirchhofer's. Herisau 1864.

[2]) Da Kohlenoxyd im Wasser schwer löslich ist, hat man sein Verhalten im Darmtractus noch nicht so genügend studiren können, wie z. B. das des Schwefelwasserstoffes, der Kohlensäure etc.

[3]) Ueber das Verhalten des Kohlenoxydes gegen Blut ist einzusehen Claude Bernard „Lecons sur les éffets des subst. toxiques etc." Paris 1857. p. 174; ferner Lothar Meyer in Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rat. Med. 1858, und Nawrocki in Fresenius Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. I, p. 117. — Ueber die Symptome der Kohlenoxydvergift. vide Klebs im Arch. f. path. Anat., Bd. 32, p. 451 und Lelorrain in der Gaz. méd. de Strasbourg. Jg. 1868. No. 2.

Zeit durch eine verdünnte Lösung von Palladiumchlorür geleitet hatte [1]), hatte sich in dieser ein reichlich sammetartig schwarzer Niederschlag gebildet, wie er beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch Palladiumlösung auch sonst entsteht. Kühne [2]) bestreitet diese Angabe Eulenberg's. Jedenfalls ist dieselbe mit der bereits früher bekannt gewesenen Fähigkeit des Kohlenoxydes, gerade Sauerstoff aus dem Blute zu deplaciren, kaum zu vereinigen, falls man nicht eine Massenwirkung annimmt.

Das Blut mit Kohlenoxyd Vergifteter zeichnet sich durch hellrothe, mitunter fast rosa Farbe aus [3]). Am Schaume des mit Kohlenoxyd behandelten Ochsenblutes beobachtete Hoppe-Seyler einen violetten, Eulenberg einen mehr zinnoberrothen Farbenton. Das Kohlenoxydblut soll länger seine rothe Farbe bewahren, als das Blut mit Blausäure Vergifteter, welches sonst allerdings dem ersteren nicht unähnlich ist. Stark verdünntes Kohlenoxydblut zeigt, im Spektralapparate untersucht, 2 Absorptionsstreifen, welche fast genau denjenigen des sauerstoffhaltigen Blutes entsprechen. Auf Zusatz von ein Paar Tropfen Schwefelammonium schwinden diese Streifen selbst innerhalb einiger Tage nicht [4]), während gewöhnliches Blut schon nach einigen Minuten nur noch einen Streifen erkennen lässt, der zwischen die Stellen fällt, welche die bisher vorhandenen Streifen eingenommen hatten. Die Lage dieser Streifen geht aus Folgendem hervor. Die Scala des Spectroskops ward bei einem von Hoppe-Seyler beschriebenen Versuche so eingestellt, dass Linie C des Sonnenspectrums mit 61, D mit 80, E mit 106, b mit 111, F mit 130,5, G ungefähr mit 179—180 zusammenfielen. Lufthaltiges Blut, mit Wasser verdünnt, zeigte einen Absorptionstreif von 81—87 gehend, einen zweiten von 91—106. Das Spectrum war sichtbar bis 148. Nach Zusatz von Schwefelammonium, oder Zinnoxydullösungen, war der Absorptionsstreif von 82—97 vorhanden und Schattirung von 77—82, sowie von 97—99. Das Spectrum war hell bis gegen 155. Kohlenoxydblut zeigte die Streifen von 82—90 und von 95—106. Es war hell bis 160. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht war bei allen Versuchen gleich 1 Cm. Nach Eulenberg bleibt das optische Verhalten des Kohlenoxydblutes nachweisbar, auch wenn dieses ausgetrocknet und später (nach Wochen) wieder aufgeweicht wird. Jäderholm bestätigt dies und constatirt, dass, wenn man Blut zum Zweck der Spectraluntersuchung aufbewahren will, man gl. Vol. kaltgesättigter Boraxlösung hinzusetzen

---

[1]) Die Concentration ist nicht genau angegeben. Die Lösung soll die Farbe alten Rheinweins besessen haben.

[2]) Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 34, p. 244; auch die Erwiderung Eulenberg's in d. Berliner klin. Wochenschr., 1866, No. 22.

[3]) Ch. Ctbl. Jg. 1 (N. F.) p. 263, ferner Hünefeld „Blutproben vor Gericht und das Kohlenoxydblut". Leipzig, Veit & Co. 1875 und Veltkamp „Ueber Ausmittel. des Kohlenoxydes im Blute". Diss. Greifswald 1874.

[4]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 3, p. 432 u. 439, sowie die früheren Mitth. Hoppe's über das Verhalten des Blutfarbstoffes in Virchow's Arch. für path. Anat., Bd. 23 u. 29, desgl. Stockes im Phil. Mag. 1864. p. 391 und namentlich Jäderholm im Nord. med. Arch. Jg. 1874.

muss. Ein solches Gemisch hat er viele Wochen, ohne dass es seine Spectralreaction eingebüsst hätte, aufbewahrt. Ueber die Empfindlichkeit der spectrosk. Probe hat Veltkamp geschrieben. 1 Vol. Kohlenoxydblut und 10 Vol. normalen Blutes werden als äusserste Verdünnung angegeben, in welcher die Reaction erkennbar ist. Die Natronprobe ist ebenso empfindlich, desgl. die Preyer'sche Probe mit Cyankalium, letztere beiden sind aber mitunter weniger sicher. Als Reductionsmittel bei der spectr. Probe empfiehlt Stocke eine 5procentige Lösung von Zinnchlorür, die man mit Weinsäure und dann mit soviel Ammoniak versetzt, dass wieder neutrale Reaction eintritt. Ich habe häufig im Blute Vergifteter die Kohlenoxydreaction selbst nach längerem Aufbewahren gesehen.

Preyer's Methode beruht darauf, dass Kohlenoxydblut durch Zusatz von Cyankalium und 5 Minuten langes Erwärmen auf 39^0 nicht seiner Spectralreaction beraubt wird, während normales Blut unter ähnlichen Umständen die Absorptionsstreifen des Sauerstoffhaemoglobins verliert und an ihrer Stelle ein breites Absorptionsband erhält. Zur Ausführung des Versuches, der aber weniger charakteristisch als die beiden erstbeschriebenen ist, bedient man sich einer Mischung von 3—4 Tropfen des defibrinirten Blutes, 12—13 CC. Wasser und 5 CC. einer Cyankaliumlösung (1 : 2).

Beim Aufkochen giebt Kohlenoxydblut ein ziegelrothes, gewöhnliches Blut ein graubraunes Coagulum. Defibrinirtes Kohlenoxydblut mit doppeltem Volum Aetznatronlauge von 1,3 sp. Gew. versetzt, giebt eine rothe, geronnene Masse, in dünnen Schichten mennig- bis zinnoberroth. Gewöhnliches Blut liefert schwarze schleimige Masse, die in dünnen Schichten grünbraun gefärbt ist. Die Natron-Mischung des Kohlenoxydblutes wird, nach Eulenberg, auf Zusatz von Chlorcalcium carminroth[1]) (Mischung aus gewöhnlichem Blute, auch aus dem Blute von mit Blausäure vergifteten Thieren schmutzigbraun); Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorblei und Zinnchlorür färben die Mischung des Kohlenoxydblutes mit Natronlauge hellroth (die des reinen Blutes dunkelroth), Sublimat pfirsichroth (die des gewöhnlichen Blutes schmutzigroth). Ich habe die meisten dieser Reactionen mit dem Blute Vergifteter recht befriedigend erlangt.

§. **96.** Die bereits oben besprochene Reaction des Kohlenoxydes auf Palladiumchlorürlösung könnte auch benutzt werden, dasselbe in Luftgemengen nachzuweisen. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure bringen einen solchen Niederschlag nicht hervor. Ammoniak und Schwefelwasserstoff würden allerdings in der Palladiumchlorürlösung ebenfalls einen schwarzen Niederschlag entstehen lassen, doch kann man, wenn das Experiment ausgeführt werden soll, das Ammoniak durch verdünnte Schwefelsäure, den Schwefelwasserstoff durch Bleizuckerlösung vorher beseitigen. Wasserstoff reducirt zwar ebenfalls bei längerem Durchleiten die Palladium-

---

[1]) Am besten 1 Vol. Kohlenoxydblut, 2 Vol. der Natronlösung (von 1,3) und $2^1/_2$ Vol. Chlorcalciumlösung (1 : 3).

chlorürlösung, aber die Wirkung ist weit langsamer, als beim Kohlenoxyde. Neuerdings hat sich auch Hünefeldt für diese Methode ausgesprochen. Er fand, dass man das Palladsalz völlig säurefrei und in verdünnter Lösung anwenden müsse. Dann bringe es noch $^1/_2$ Vol. Kohlenoxyd in 100 Vol. Luft zum Nachweis.

Man saugt das fragliche Luftgemenge, am besten mittelst eines Aspirators, langsam durch die in einer Kochflasche befindliche Palladiumchlorürlösung, nachdem man, falls Anwesenheit von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff zu befürchten wäre, vorher durch ähnliche, resp. mit Bleizuckerlösung und mit verdünnter Schwefelsäure versehene Fläschchen hindurchstreichen liess. Ich habe hier nur zu bemerken, dass einzelne Kohlenwasserstoffe, wie sie im Leuchtgase vorkommen, ebenfalls die Palladiumlösung reduciren, dass also diese Probe nur dann zulässig ist, wenn sie abwesend sind.

Leitet man Kohlenoxyd durch mässig concentrirte Chromsäurelösung, so wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig in Kohlensäure umgewandelt (C. Ludwig). Man könnte auch dies vielleicht benutzen, um in Zimmerluft etc. dasselbe quantitativ zu bestimmen. Man müsste mittelst eines Aspirators langsam Luft durch einen Kaliapparat, dann durch eine Röhre[1]) leiten, in welcher sich mit conc. Chromsäurelösung benetzter Bimstein befindet. Endlich wäre nach dem Trocknen des austretenden Gases die entstandene Kohlensäure in einem tarirten Kaliapparat aufzufangen. Grubengas wird von der Chromsäurelösung nicht verändert, Aethylen nur zum geringen Theil in Kohlensäure umgewandelt[2]).

§. **97.** Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, incoercibles Gas von 0,969 sp. Gew. Es brennt mit blauer Flamme; in Gemenge mit Sauerstoff detonirt es beim Entzünden, indem Kohlensäure entsteht. 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 3,287 Vol.; ebensoviel Alkohol 20,443 Vol. Kohlenoxyd. Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder Ammoniak absorbirt reichliche Mengen, indem eine leicht zersetzliche krystallinische Verbindung abgeschieden wird.

§. **98.** Um Kohlenoxyd in Luftgemengen quantitativ zu bestimmen, hat man in über Quecksilber abgesperrten Quantitäten derselben, denen man vorher durch pyrogallussaures Kali den Sauerstoff entzogen hatte, Kugeln aus papier maché gebracht, welche mit Kupferchlorürlösung getränkt waren und aus der Volumabnahme das Kohlenoxyd berechnet. Weit besser ist es, in einem solchen abgeschlossenen Gasgemenge das Kohlenoxyd in Kohlensäure umzuwandeln, was durch Verpuffen nach Zuleiten von Sauerstoff und Knallgas geschieht. Ich verweise auch hier auf Bunsen's „gasometr. Methoden“.

Schwefelwasserstoff.

§. **99.** Schwefelwasserstoff kann hier ebenfalls als eine Substanz genannt werden, die einmal in reichlicheren Mengen der atmosphärischen

---

1) Eine solche siehe Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 162, p. 50 (1872).

2) Vergl. auch Gréhant in d. Compt. rend. T. 76, p. 233 (1873).

Luft beigemengt sein kann und die dann, eingeathmet, auf Menschen und Thiere höchst nachtheilig wirkt. In Betreff des Vorkommens braucht hier nur an den Schwefelwasserstoffgehalt der bei Fäulniss organischer Stoffe entstehenden Gase (Cloaken), der von Thieren exhalirten Luftarten und der bei manchen technischen Processen auftretenden Producte hingewiesen zu werden (Schwefelwasserstoff im rohen Leuchtgase etc.).

§. **100.** Auch bei Vergiftungen mit Schwefelwasserstoff scheint eine besondere Reaction auf das Blut ausgeübt zu werden. Man findet das letztere nach dem Tode meist tief dunkelroth bis schwarzblau gefärbt, die Blutkörperchen eckig zerrissen. Beim Verdünnen mit reichlichen Mengen Wasser (50—75 Theilen) wird ein solches Blut schwarzgrün. Auch die Farbe mancher Organe mit Schwefelwasserstoff Vergifteter ist dunkler, als gewöhnlich (Hirn, Lunge, Leber). Bei spectroskopischer Prüfung des am besten mit 60—80 Theilen Wasser verdünnten Schwefelwasserstoffblutes[1]) sah Eulenberg neben den beiden gewöhnlichen Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins einen dritten zwischen C und D gelegenen, der wahrscheinlich dem unter Einfluss von Schwefelammonium entstehenden Streifen entspricht. Auch sah er beim Verdünnen des Schwefelwasserstoffblutes mit Wasser die gewöhnlichen Absorptionsstreifen schneller verschwinden, als wenn gewöhnliches Blut genommen war. Es muss weiter untersucht werden, wieweit diese Beobachtungen bei der Diagnose einer Schwefelwasserstoffvergiftung ausgenutzt werden können.

§. **101.** Ein directer Nachweis des im Blute vorhandenen Schwefelwasserstoffes könnte nur unmittelbar nach dem Tode versucht werden, weil später keine genügende Sicherheit vorhanden ist, dass nicht durch eingetretene Fäulniss Schwefelwasserstoff gebildet worden. Man müsste sich bemühen, das Gift aus dem Blute etwa durch eingeleiteten Stickstoff zu deplaciren und das Gas durch eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung von arseniger Säure, oder durch die Lösung eines Kadmiumsalzes absorbiren. In beiden Fällen müssten gelbe Niederschläge entstehen. Aehnlich würde man im Magen die Sulfurete des Kalium etc. aufsuchen (§. 548).

§. **102.** Schon wenn in einem Luftgemische nur sehr geringe Beimengungen von Schwefelwasserstoff vorkommen, zeigt dasselbe den charakteristischen Geruch dieser Substanz, der gewöhnlich mit demjenigen faulender Eier verglichen wird. Blanke Kupfer- und Silberplatten überkleiden sich in solcher Luft schnell mit einer braunschwarzen Schicht von Schwefelmetall. Mit einer Bleizuckerlösung getränktes Papier wird in derselben braunschwarz, desgl. Gypskugeln, denen ein Zusatz von Bleiphosphat gemacht; Papier mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure oder einer Lösung von Kadmiumsulfat getränkt, wird gelb; ein mit einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium getränkter Papierstreif färbt sich violettblau. Leitet man die fragliche Luft mittelst einer Aspiratorvorrich-

[1]) D. h. Blut, welches ausserhalb des Körpers mit Schwefelwasserstoff behandelt war.

tung durch Gläser, welche mit den ebengenannten Lösungen gefüllt sind, so entstehen, wenigstens in den Lösungen des Bleizuckers, der arsenigen Säure und des Kadmiumsulfates Niederschläge, welche die bereits genannten Färbungen besitzen.

§. **103.** Sonstige Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs. Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, farblos, von charakteristischem Geruch und 1,178 sp. Gew. Wasser löst ihn ziemlich leicht (bei + 10^0 ist der Absorptionscoëfficient = 3,5858), Alkohol absorbirt weit reichlicher. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von atmosphärischer Luft leicht unter Abscheidung von Schwefel. Schwefelwasserstoff röthet Lackmus. Entzündet verbrennt er mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. Die meisten Basen (Kali, Natron, Bleioxyd) absorbiren das Gas unter Bildung von Sulfureten, stärkere Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure etc.) zersetzen den Schwefelwasserstoff, indem sie theilweise beide Bestandtheile oxydiren, theilweise aber auch nur den Wasserstoff allein und dann Schwefel frei machen. Auch Chlor, Brom, Jod wirken in ähnlicher Weise. Eisenoxydsalze werden durch Schwefelwasserstoff zu Oxydulsalzen reducirt.

§. **104.** Zur quantitativen Bestimmung des in Luftgemengen vorhandenen Schwefelwasserstoffs kann man sich einer von Mohr[1]) empfohlenen Methode bedienen. Mittelst eines Aspirators saugt man ein bestimmtes Quantum (etwa 2—5 Liter) von der zu untersuchenden Luft durch 2 mit einander verbundene Kochflaschen, in denen je 20 CC. verdünnter Aetznatronlauge[2]) (etwa 1 : 6) vorhanden sind. Die Glasröhren, durch welche das Gas in die Flaschen treten soll, müssen bis auf den Boden dieser reichen, damit das Gas eine möglichst hohe Flüssigkeitsschicht zu durchwandern hat. Der Gasstrom darf nur langsam, in kleinen Blasen durch die Flüssigkeit gehen. Nachdem die nöthige Menge durch den Apparat gegangen, wird der Inhalt der beiden Kochfläschchen mit genau gemessenen Quantitäten einer Lösung von arsenigsaurem Natron (4,95 Gramm reine arsenige Säure mit Hülfe von 20—25 Gramm reinem krystallisirtem kohlensaurem Natron in kochendem Wasser gelöst und auf 1 Liter gebracht) versetzt (in die erste der beiden Flaschen bringt man 10—20 CC., in die zweite etwa die Hälfte davon) und dann mit Salzsäure schwach übersättigt. Es entsteht ein Niederschlag von Schwefelarsen, den man, nachdem man auf das 10fache der angewendeten Natronlösung mit destillirtem Wasser verdünnt hat, abfiltrirt. Die Filtration geschieht durch ein nicht benetztes Filter, die durchgelaufene Flüssigkeit wird in einer trocknen Flasche aufgefangen[3]). Vom Filtrate misst man 100 CC. ab, in denen man die unzersetzt gebliebene arsenige Säure mit Jodlösung zurücktitrirt. Zu

---

[1]) Lehrb. d. Titrirmethode. II. Aufl., p. 303.

[2]) Das Aetznatron muss rein sein, es darf namentlich, nachdem es mit Schwefelsäure übersättigt worden, einen Tropfen zugesetzten Jodkleisters nicht entfärben.

[3]) Ist in der zweiten Flasche kein Niederschlag entstanden, was häufiger geschehen wird, so braucht der Inhalt dieser Flasche nicht weiter berücksichtigt zu werden. Hat sich ein Niederschlag gebildet, so vereinigt man beide Flüssigkeiten vor dem Verdünnen.

diesem Zwecke wird zunächst die freie Säure durch reines saures kohlensaures Natron gesättigt, dann werden der Flüssigkeit einige Tropfen Stärkekleister zugesetzt (1 Th. Stärkemehl mit 100 Th. destillirtem Wasser gekocht) und nun endlich so lange von einer titrirten Jodlösung 12,7 Gramm reines Jod mit Hülfe von 18 Gramm reinem Jodkalium gelöst, die Lösung auf 1 Liter gebracht), bis die blaue Färbung der Jodstärke eintritt. Jeder CC. der Jodlösung entspricht einem CC. der ursprünglich angewendeten Lösung des arsenigsauren Natrons. Jeder CC. der letzteren ist gleich 0,00255 Gr. Schwefelwasserstoff. Denken wir uns, es wären anfänglich 30 CC. der Arsenlösung genommen worden, dieselben wären später nach der Abscheidung des Schwefelarsens auf 300 CC. verdünnt und es wären zum Rücktitriren der in 100 CC. dieser verdünnten Lösung vorhandenen arsenigen Säure 4 CC. Jodlösung erforderlich gewesen, so würden $3 \times 4 = 12$ CC. von den angewendeten 30 CC. der Arsenlösung ungesättigt geblieben sein. Der Schwefelwasserstoff hätte $30 - 12 = 18$ CC. Arsenlösung verbraucht; es wären $18 \times 0{,}00255$ Gramm Schwefelwasserstoff, d. h. 0,0459 Gramm in der durchgeleiteten Quantität Luft gewesen. Bei 760 Mm. Barometerstand und 0^0 würde ein Liter Schwefelwasserstoff 1,53 Gramm wägen. Sollte man einmal bei einem Versuche die vorgelegte Arsenlösung völlig durch Schwefelwasserstoff zersetzt finden, so muss natürlich ein zweiter Versuch mit einer grösseren Menge der Arsenlösung angestellt werden.

Schweflige Säure.

§. **105.** Auch diese Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und auch sie kann einmal als Beimengung der atmosphärischen Luft, welcher sie durch mancherlei technische Processe (Rösten von Schwefelmetallen, Bleichen, Schwefeln der Weinfässer etc.) mitgetheilt werden kann, vorkommen. Auch bei der schwefligen Säure sind besonders Vergiftungen in Folge geschehener Inhalation derselben zu befürchten, wenn auch zugegeben werden muss, dass ihre wässrige Lösung, einzelne ihrer Salze etc. in den Darmtractus gebracht, ebenfalls nachtheilige Folgen herbeiführen können.

§. **106.** Die nächste Wirkung der schwefligen Säure, wenn dieselbe eingeathmet worden, erstreckt sich auf die Respirationsorgane, die man nach dem Tode stark verändert vorfinden wird (Lunge und Schleimhaut der Luftwege graubraunroth gefärbt, Lungenparenchym oedematös). Dazu scheint sich noch eine Wirkung auf das Blut bemerkbar zu machen. Man findet letzteres nach dem Tode schmutzig braunroth gefärbt, die Blutkörperchen nicht verändert (vergl. Eulenberg). Wenn es wahrscheinlich ist, dass die schweflige Säure namentlich durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff schädlich wirkt, dass sie im Blute zu Schwefelsäure oxydirt wird, so dürfte diese Annahme doch vorläufig noch kaum bei der Diagnose einer Vergiftung auszunutzen sein.

§. **107.** Schweflige Säure ist farblos, gasförmig, von charakteristisch stechendem Geruch und saurer Reaction auf Lackmus. Ihr sp. Gewicht ist bei 0^0 und

gewöhnlichem Barometerstande 2,255. In Wasser ist sie leicht löslich (1 Vol. Wasser von 10° löst 56,6 Vol.). Von Alkohol wird sie noch weit reichlicher aufgenommen. Die gesättigte wässrige Lösung schmeckt stechend sauer, reagirt auf Lackmus ebenfalls sauer. Schweflige Säure wird durch Sauerstoff langsam zu Schwefelsäure oxydirt, besonders bei Gegenwart von porösen Substanzen. Bleihyperoxyd bildet mit schwefliger Säure schwefelsaures Bleioxyd, was bei der quantitativen Bestimmung in Luftgemengen benutzt wird. Schweflige Säure ist eines der kräftigsten Reductionsmittel, welches wir besitzen. Sie reducirt Quecksilberchlorid in verdünnter warmer Lösung zu Chlorür, Salze des Eisenoxydes zu Oxydulsalzen, Chromsäure zu Oxydsalz.

§. **108.** In einem Luftgemenge, welches schweflige Säure enthält, färbt sich ein mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchteter Papierstreif schwarz. Diese sehr scharfe Probe kann nur dann benutzt werden, wenn weder Ammoniak noch Schwefelwasserstoff anwesend. Auf viele organische Stoffe wirkt schweflige Säure bleichend (Fernambuk). Eine Lösung von jodsaurem Kali und Amylum bläuet sie. Mit sehr verdünnten [1]) Jodlösungen zersetzt sie sich unter Entstehung von Schwefelsäure und Jodwasserstoff, so dass die Jodlösung nach der Einwirkung von schwefliger Säure durch Stärkekleister nicht mehr gebläuet wird. Man verwerthet diese Reaction bei quantitativer Bestimmung namentlich der in wässriger Lösung vorhandenen Säure. 1 CC. der §. 104 beschriebenen Jodlösung entspricht 0,0032 Gr. schwefliger Säure. Metallisches Kupfer überzieht sich in wässriger Lösung der schwefligen Säure mit einer schwarzen Schicht von Schwefelkupfer (vergl. 358, V).

§. **109.** Von den Salzen der schwefligen Säure werden einzelne in der Medicin benutzt. Diejenigen mit dem Kali, Natron, Ammoniak sind in Wasser leicht, die der Magnesia, des Zinkoxydes, Eisenoxyduls etwas schwerer, noch schwerer löslich das des Kalkes und Baryts. Die Lösungen der schwefligsauren Salze entwickeln mit Salzsäure den Geruch der schwefligen Säure, mit Zink und Salzsäure behandelt Schwefelwasserstoff, ebenso mit Salzsäure und Zinnchlorür. Chlorbaryum fällt aus den neutralen Lösungen der schwefligsauren Salze weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

c. Gifte aus der Gruppe der halogenen Metalloide.

Allgemeine Bemerkungen.

§. **110.** In diese Gruppe vereinigen wir die Elemente Chlor, Brom, Jod. Alle drei sind, wo sie im ungebundenen Zustande auf den Körper einwirken, zu sehr energischen Reactionen befähigt, während einzelne Verbindungen derselben bekannt sind, die erst in sehr grossen Dosen schädlich wirken, oder kaum als Gifte bezeichnet werden können. In manchen Beziehungen schliessen sich diese Substanzen an einzelne der in voriger

---

[1]) Concentrirte Lösungen wirken nicht in dieser Weise auf einander. Die zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutzte Jodlösung (§. 104) ist auch zu diesem Experiment geeignet. Die Lösung der schwefligen Säure darf in 100 CC. höchstens 0,04 Gr. enthalten.

Gruppe abgehandelten Stoffe an, doch ist namentlich über ihre Nachweisung manches Besondere zu sagen.

Chlor.

§. **111.** Zufällige Vergiftungen mit Chlor sind mehrfach vorgekommen und zwar durchgängig solche, bei denen das Chlor in Gasform, wie es bei gewissen chemischen Processen angewendet wird (Chlorkalkfabrikation, Schnellbleiche, Desinfection etc.) wirkte. Der innerliche Gebrauch des in der Medicin angewendeten Chlorwassers (Aqua chlori, Liquor chlori, Chlorum liquidum) hat wohl bisher noch nicht zu einer Vergiftung geführt. Dagegen müssen wir hier einiger in der Technik benutzter Verbindungen des Chlors gedenken, welche, wie z. B. der Chlorkalk, das Eau de Labarraque (unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium) und Eau de Javelle (unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium)', schon beim Zusammenkommen mit schwachen Säuren, selbst unter Einwirkung der Luftkohlensäure, Chlor oder die ihm so ähnlich wirkende unterchlorige Säure entwickeln.

§. **112.** Die Symptome einer Chlorvergiftung, soweit sie uns interessiren, sind wenig studirt. Es liess sich vorzugsweise Reaction auf die einzelnen Theile des Respirationsapparates nachweisen. Niesen, Husten, Dispnoe, Glottiskrampf, mitunter vermehrte Schleimabsonderung, blutige Sputa etc. sind meist die ersten Anzeichen einer geschehenen Vergiftung, in deren weiterem Verlauf sich mehr oder minder deutlich entwickelte Erscheinungen der Laryngitis und Bronchitis, oder der Pneumonie darbieten. Es sind diese Symptome auf chemische Veränderungen zurückzuführen, welche die vom Chlor berührten Gewebe erfahren. Bryk[1]) behauptet, dass sich auf denselben ein dünner zerfliesslicher Schorf bilde und dass die berührten Epithelien und Bindegewebe fettig metamorphosirt würden. Bei der Section hat man mitunter (bei Kaninchen) die Farbe der Lungen verändert, namentlich die unteren Lappen derselben hellgelb mit schwarzen Flecken besetzt gefunden, auch die Consistenz war eine andere, mitunter ein Theil der Lunge wie ausgetrocknet. Bei Versuchen an Thieren, bei denen man Chlorwasser in grösseren Gaben in den Darm brachte, war die Wirkung mitunter bis zur Gastroenteritis gesteigert, die Wandungen des Darmtractus bei der Section dem entsprechend verändert.

Die Produkte der chemischen Processe, welche bei Einwirkung von Chlor auf die Gewebe des thierischen Körpers entstehen, sind nicht genügend studirt. Mitunter scheint hier, wie es ausserhalb des Körpers so oft geschieht, das Chlor addirt zu werden oder substituirend für Wasserstoff aufzutreten, der Art, dass die Hälfte in die Verbindung eintritt, während die andere Hälfte mit dem eliminirten Wasserstoffe Salzsäure bildet. Häufig ist die Wirkung aber auch so aufzufassen, dass das Chlor zunächst wasser-

---

[1]) Arch. f. path. Anat., Bd. 18, p. 377. Eine Vergiftung beim Menschen, siehe Dublin Quarterl. Journ. Jg. 1870, p. 116.

zersetzend wirkt, sich des Wasserstoffs bemächtigt, während der frei gewordene Sauerstoff im Statu nascendi auf die vorhandenen organischen Stoffe oxydirend einwirkt. Mag nun die Reaction in der einen oder andern Weise aufzufassen sein, immer kann man behaupten, dass der chemische Process ziemlich schnell verläuft und dass sehr bald das Chlor nicht mehr als solches vorhanden ist. Es ist kaum wahrscheinlich, dass viel Chlor als solches ins Blut gelange und ganz unwahrscheinlich ist, dass es, wie Walace behauptet, als solches in den Harn übergehe. Stets, oder doch in den meisten Fällen, wird es erst nach seiner Verwandlung zu Salzsäure etc. in das Blut gelangen und durch den Harn und die Faeces in Form von Chloriden ausgeschieden werden. In dem unten citirten Dubliner Fall beobachtete man indessen Chlorgeruch beim Oeffnen der Schädelhöhle.

§. **113.** Da verhältnissmässig geringe Mengen freien Chlors schon sehr heftig wirken können, so wird man wohl kaum jemals in der Zunahme des Chlorgehaltes der Excrete ein Mittel finden, stattgehabte Vergiftung mit Chlor zu beweisen. Selbst wenn Chlor einer Speise oder einem Getränke beigemischt war, wird es bald zersetzt sein und sich der Nachweisung entziehen. Leichter würde schon der Nachweis gelingen, wenn, etwa durch Verwechselung, eine Vergiftung mit einer der oben bezeichneten Bleichverbindungen vorgekommen wäre. Wenn auch bisher wenig Beobachtungen über derartige Fälle gemacht worden sind[1]), so kann man, da alle diese Verbindungen schon durch die im Magensafte vorhandenen Säuren zerlegt worden, ja, da die einfach wässrige Lösung der Verbindungen nur minder energisch, aber doch dem Chlor analoge chemische Veränderungen veranlassen kann, ähnliche Symptome wie bei Chlor vorhersagen. Die Wirkung wird nur langsamer erfolgen; es wird ein tödtlicher Ausgang nur eintreten, wenn grössere Mengen in den Magen gelangt sind. Ist dies der Fall, so kann man auch vielleicht erwarten, im Erbrochenen, im Magen- oder Darminhalte einen Rest des unzersetzten Giftes anzutreffen, besonders wenn als solches Chlorkalk benutzt worden. Bei der Section wird dann auf den Geruch nach Chlor oder unterchloriger Säure zu achten sein, den die Contenta darbieten müssten. Hier würde man durch Uebergiessen eines Theiles der Contenta mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch nach Chlor deutlicher hervortreten sehen und, namentlich beim Erwärmen, vielleicht auch die grüngelbe Farbe des Chlorgases erkennen, doch muss man sich vor Verwechselungen hüten. Ein Chloride (Kochsalz) enthaltendes Untersuchungsobject, welches zugleich Mangansuperoxyd oder chlorsaures Kali etc. führte, würde mit Schwefelsäure auch Chlor liefern. Bei Vergiftung mit Bleichsalzen wäre auch das Object auf enorm gesteigerten Gehalt an Kalk- (resp. Kali- oder Natron-) salzen zu prüfen.

§. **114.** Will man in einem Luftgemenge freies Chlor nachweisen[2]),

---

[1]) Vergiftung mit Eau de Javelle bei Tardieu-Roussin.

[2]) Auch einem solchen, welches mittelst einer elastischen Röhre der Trachea einer Leiche entnommen worden.

so kann zunächst schon der charakteristische Geruch, der noch in grosser Verdünnung hervortritt, als Anhaltspunkt genommen werden. Die Farbe des Gases würde nur in sehr chlorreichen Gemischen hervortreten. Ein Streifen Papier, welcher mit einer verdünnten Jodkaliumlösung und mit Stärkekleister getränkt ist, wird in chlorhaltiger Atmosphäre sogleich gebläuet. Die Bläuung schwindet bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor (auch Ozon und salpetrige Säure, sowie Untersalpetersäure könnten diese Erscheinung veranlassen). Ein Streifen Papier mit Lackmus- oder Indigolösung getränkt, wird um so schneller entfärbt, je mehr Chlor vorhanden. Metallisches Silber überzieht sich in einer solchen Atmosphäre mit einer Schicht Chlorsilber, die am Lichte bald schwarz wird und deren Farbe auf Zusatz von Ammoniak nicht schwindet (Unterschied von Schwefelsilber).

§. **115.** Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von grüngelber Farbe, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Das spec. Gew. des Chlorgases ist bei gewöhnlicher Temperatur = 2,453. Bei — 40° wird es zu dunkelgelber Flüssigkeit verdichtet. Wasser von + 8° löst das Dreifache seines Volums an Chlorgas, bei höherer und bei niedriger Temperatur ist das Lösungsvermögen geringer; bei 0° scheidet sich aus wässriger Lösung krystallinisches Chlorhydrat ab.

§. **116.** Chlorwasser ist gelblich gefärbt. Es besitzt den charakteristischen Geruch des Chlors und schmeckt kratzend. Das nach der Pharmacopoe officinelle Chlorwasser soll in der Unze etwa 2 Gran Chlor enthalten. Es ist sehr unbeständig, zersetzt sich unter Einfluss des Lichtes sehr schnell, indem Salzsäure entsteht. Es wirkt wie freies Chlor auf organische Pigmente (Indigo, Lackmus), zersetzt Jodkalium und bläuet deshalb den Jodkaliumkleister wie freies Chlor. Mit Quecksilber geschüttelt, muss es seinen Geruch und die übrigen Reactionen des Chlors verlieren. Versetzt man mit Ammoniak im Ueberschusse, dann mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction und endlich mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein weisser, an der Luft bald dunkel werdender käsiger Niederschlag von Chlorsilber.

Chlorkalk ist, wenigstens wenn er mit Wasser in Berührung gewesen, eine Verbindung von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium, dem stets grössere oder geringere Mengen von Kalkhydrat und häufig etwas chlorsaurer und kohlensaurer Kalk beigemengt sind, aufzufassen. Es bildet ein weisses, staubiges Pulver, ist hygroskopisch, mit Wasser zum dünnen Brei angerieben, gehen die erstgenannten beiden Bestandtheile (und der chlorsaure Kalk) leicht in Lösung, während der grössere Theil des Kalkhydrates und der kohlensaure Kalk ungelöst zurückbleiben. Der wässrige Auszug wirkt an sich schon auf Lackmus und Indigo entfärbend; mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt er Chlor. Salzsäure treibt eine Quantität Chlor aus, die genau doppelt so gross ist, als die in Form von unterchlorigsaurem oder chlorsaurem Salze vorhandene. Chlorkalk in Salzsäure gelöst, muss nach Aufhören der Chlorentwickelung die den Calciumverbindungen zukommenden Reactionen theilen (§. 523, 539 und 541).

Eau de Labarraque kann als eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natron und Chlornatrium in Wasser gedeutet werden. Es reagirt der Lösung des Chlorkalkes ähnlich, nur dass natürlich die den Natriumverbindungen zukommenden Reactionen zu erwarten sind. Aehnliches gilt von Eau de Javelle, einer Lösung von unterchlorigsaurem Kali und Chlorkalium in Wasser.

Vom chlorsauren Kali wird §. 528 die Rede sein.

Die Chloride sind nur dann giftig, falls dem in ihnen vorhandenen Metalle giftige Wirkung zugeschrieben werden kann.

Brom.

§. **117.** Mit dieser Substanz ist trotz der Anwendung, die dieselbe in der Daguerreotypie und später auch in der Photographie gefunden, selten Vergiftung vorgekommen. Nur ein Fall der Art, ein Selbstmord mit einer Unze Brom, ist ausführlicher von Smell beschrieben worden. Wenn das Brom auch schwächere chemische Wirkung besitzt, als das Chlor, so wird dasselbe — in Substanz angewendet, wie dies in dem Smell'schen Falle geschah — doch eine sehr weitgehende Veränderung der betroffenen Organe bewirken können. Es ist eben das Brom als eine im gewöhnlichen Zustande flüssige Substanz bei Weitem mehr concentrirt, als das gasförmige oder in Wasser gelöste Chlor. Die Wirkung ist der des Chlors analog, nur wird die concentrirte Form, in der es vorliegt, ungleich heftigere Aetzung, ähnlich wie bei Mineralsäuren, veranlassen. Smell berichtet, dass in dem von ihm beobachteten Falle der Tod unter den Symptomen einer Gastritis mit rasch verlaufendem Collapsus erfolgte. Er konnte starke Affection der Schleimhäute in den Respirationsorganen nachweisen; bei der Section fand er die von Brom berührten Stellen rothgelb, die Magenwandung mit einer schwärzlichen Fläche bedeckt, wie gegerbt. Die Leber war hyperämisch, das Blut dunkelbraun, auch Bauchfell und Netz waren rothgelb. Bei Oeffnung der Bauchhöhle trat der Geruch des Broms hervor. Das vor dem Tode Erbrochene hatte ebenfalls den, freiem Brom eigenthümlichen, Geruch. Dem Brom ähnlich wird das in der Daguerreotypie benutzte Chlorbrom wirken. Für wässrige Lösungen des Broms gilt das vom Chlorwasser Gesagte. Die Bromide wirken erst in grösseren Mengen giftig, es sei denn, dass das in ihnen vorhandene Metall zu den Giften gerechnet werden muss.

§. **118.** Wahrscheinlich wird auch das Brom erst nach seiner Umwandlung zu Bromwasserstoffsäure etc. in das Blut übergehen, oder, sollte es einmal als solches ins Blut gelangen, hier doch sehr bald in die genannte Säure umgeändert werden. Im Harne, in den Secreten der Drüsen etc. wird es sich in Form von Bromiden, namentlich des Kaliums, Natriums und Magnesiums finden. Im Ganzen gilt von diesem Körper das später beim Jod zu Erwähnende. Eine Vergiftung mit Brom ist, da dieser Stoff nach Rabuteau im thierischen Körper unter normalen Umständen und in verschwindend kleinen Mengen auftritt, leichter nachzuweisen, als eine Vergiftung mit Chlor. Selbst längere Zeit nach dem Tode würde man den abnormen Gehalt an Bromverbindungen noch darthun können, hätte aber selbstverständlich bei exhumirten Leichen den Beweis zu führen, dass die Verbindung nicht zufällig in das Object gelangte.

§. **119.** Man hat Zwecks einer Nachweisung zunächst zu versuchen, ob das Object beim Erwärmen für sich freies Brom abgiebt, und dann dasselbe durch Destillation abzuscheiden. Ist bereits alles Brom in chemische Ver-

bindung eingegangen, so ist das Object der Untersuchung mit einer Lösung von zweifach chromsauren Kali zu durchtränken, dann mit verdünnter Schwefelsäure stark anzusäuern und nun der Destillation zu unterwerfen. Sehr verdünnte Flüssigkeiten, wie Harn etc., können vorher durch Eindampfen mit soviel Kali, dass alkalische Reaction vorhanden, auf ein kleines Volum concentrirt werden. Organe, wie Leber u. s. w., werden mit Kalilauge gemengt, ausgetrocknet, im Silbertiegel, soweit möglich, verbrannt und dann der Verbrennungsrückstand mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt. Auch für Harn, überhaupt für alle Gemenge, in denen organische Substanzen vorhanden sind, ist es besser, die eben beschriebene Zerstörung vorzunehmen.

Niemals sollte man, wenn man Harn auf Brom untersuchen will, versuchen, das Brom durch Chlor frei zu machen und durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auszuschütteln. Die Färbung wird bei kleinen Mengen völlig ausbleiben und selbst bei grösseren nie so intensiv werden, als man nach der Menge des Broms erwarten sollte. Der Grund hiefür ist wohl in einer Action des Broms auf einzelne Harnbestandtheile, namentlich schon auf die Harnsäure zu suchen. Auch wird Chloroform und Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit Harn zu feinen Kügelchen vertheilt, die nur sehr schwer wieder zusammenlaufen[1]).

Das Destillat, in dem man Brom vermuthet, muss vorsichtig abgekühlt und so aufgefangen werden, dass möglichst wenig desselben verloren geht. Es wird, wenn es reich an freiem Brom ist, bräunlichorange gefärbt sein und muss Lackmus und Indigo entfärben. Sollten im Untersuchungsobjecte Chlorverbindungen vorhanden gewesen sein, so würde das Destillat Chlorbrom enthalten.

§. **120.** Man neutralisirt das Destillat mit Kalihydrat, verdunstet zur Trockne und glüht den Rückstand. Die geglühte und wieder erkaltete Masse wird in Wasser gelöst zu folgenden Reactionen angewendet:

1. Ein Theil derselben wird vorsichtig tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, bis intensiv gelbliche oder orange Färbung eingetreten und mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Letztere Flüssigkeiten entziehen das Brom der wässrigen Lösung, indem sie selbst tief orange Farbe annehmen; ein Ueberschuss von Chlor macht die Färbung wieder heller, weil Chlorbrom entsteht. Schwefelkohlenstoff lässt nach Fresenius[2]) noch in 10 CC. einer Lösung von 1:30000 erkennen, Chloroform 1:20000.

2. Ein anderer Theil der wässrigen Lösung der geglühten Masse wird mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es muss ein fast farbloser käsiger Niederschlag entstehen, der sich am Lichte dunkel färbt, der in verdünnter Salpetersäure und in Aetzammoniak schwer löslich ist und, mit Chlorwasser übergossen, das Brom an die überstehende Elüssigkeit abgiebt. Wird anstatt des salpetersauren Silberoxydes

---

1) Apoth. Jahrg. 6, p. 358.

2) Zeitschr. f. anal. Ch., 1, p. 46 (1862).

salpetersaures Quecksilberoxydul angewendet, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der ebenfalls in Salpetersäure unlöslich ist, sich aber in Chlorwasser mit gelbbrauner Farbe löst.

§. **121.** Als Corpus delicti kann man etwas Bromsilber aufbewahren.

§. **122.** Wollte man das Brom quantitativ bestimmen, so könnte man den aus einer bekannten Menge des Objectes nach §. 120. 2. dargestellten Silberniederschlag, nachdem er genügend ausgewaschen und bei 100° getrocknet worden, wägen. 100 Theile des Niederschlages entsprechen 42,54 Theilen Brom. Wäre neben Brom auch Chlor im Destillate gewesen, so würde auch dieses einen Silberniederschlag gegeben haben; es würde demnach nach der Wägung eine Correctur vorgenommen werden müssen. Man erreicht seinen Zweck, wenn man den Silberniederschlag in eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase bringt, den Niederschlag in derselben zum Schmelzen erhitzt und an den Wandungen der Kugel möglichst gleichmässig vertheilt. Man tarirt dann die wieder erkaltete Kugelröhre, erhitzt dieselbe später wieder, bis der Inhalt geschmolzen und leitet dann einen Strom trocknen Chlorgases hindurch. Nach etwa 20 Minuten wird der Chlorstrom unterbrochen, das in der Röhre vorhandene Chlor durch atmosphärische Luft verdrängt, die Röhre abgekühlt und gewogen. Das Durchleiten von Chlor wird später unter ähnlichen Bedingungen so lange wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen gleiche Resultate ergeben haben. Das Brom des Niederschlages ist nun durch Chlor vollständig ersetzt und da sich die Atomgewichte dieser Elemente wie 80 : 35,5 verhalten, der Inhalt der Kugelröhre dem entsprechend leichter geworden. Multiplicirt man die beobachtete Gewichtsabnahme mit 4,223, so bekommt man als Produkt die Menge des vorhanden gewesenen Bromsilbers.

Leichter als durch Erhitzen im Chlorstrome kann man (nach Wittstein) seinen Zweck erreichen, wenn man die mit salpetersaurem Silberoxyd zu fällende Flüssigkeit in 2 Theile theilt und in beiden gesondert die Fällung vornimmt. Der Niederschlag aus der einen Portion (wir wollen ihn A nennen) wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen, er entspricht der Gesammtmenge von Chlor und Bromsilber, welche diese Flüssigkeit liefern konnte. Die zweite Portion wird ebenfalls präcipitirt, der Niederschlag im Dunkeln abfiltrirt und ausgewaschen, dann noch feucht in eine Lösung von Bromkalium (1 : 9) gebracht [1]), und mit dieser 1 Stunde lang bei etwa 40° digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit wird wieder abfiltrirt, ausgewaschen, der Niederschlag, den wir mit B bezeichnen wollen, getrocknet und ebenfalls gewogen. Stimmt das Gewicht der Niederschläge A und B überein, so würde a priori nur Brom, kein Chlor im Niederschlage gewesen sein. War Chlor anwesend, so muss der Niederschlag B, der durch Digestion mit Bromkalium in reines Bromsilber umgewandelt worden, schwerer geworden sein. Man berechnet die dem Niederschlage B aequivalente Menge von Chlorsilber. Die Differenz im Gewichte desselben und des Chlorbromsilberniederschlages A wird mit 1,795 multiplicirt; das Product entspricht der im Niederschlage vorhandenen Brommenge. Es braucht nur mit 2 multi-

---

[1]) So viel Bromkalium, dass mindestens auf 6 Theile des Silberniederschlages 5 Theile des festen Salzes kommen. Ein Ueberschuss von Bromkalium schadet nicht.

plicirt zu werden, um die Gesammtmenge des Broms, welches in der in Untersuchung gezogenen Substanz vorhanden war, zu erlangen [1]).

Sollte eine zu untersuchende Substanz einmal sehr viel Chlor und nur wenig Brom enthalten, so kann man durch fractionirte Fällung einen an Brom reicheren Niederschlag erzielen. Die ersten Mengen von salpetersaurem Silberoxyd, die in die Flüssigkeit gelangen, fällen nur Brom, erst nachdem alles Brom in den Niederschlag gelangt ist, wird auch Chlor gefällt. Selbstverständlich muss man, wenn die Wittstein'sche Bestimmungsart benutzt werden soll, zu beiden Hälften der Flüssigkeit genau gleich grosse Mengen Silberlösung zusetzen.

§. 123. Die Bromide, von denen namentlich das in der Medicin angewendete Bromkalium [2]) und Bromnatrium, ferner auch die zu photographischen Zwecken benutzten Bromüre des Zinks und Kadmiums zu nennen sind, würden sich durch Digestion mit Wasser dem Objecte entziehen lassen, sie müssen bei der Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Brom abgeben. Die Basen der beiden letztgenannten Salze werden schon bei der Untersuchung auf unorganische Gifte gefunden. Bromsaure Salze werden in ihren Wirkungen mit den entsprechenden chlorsauren Salzen übereinstimmen, doch haben sie bisher keine practische Bedeutung erlangt [3]).

§. 124. Das Brom (Bromum) ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, rothbraun gefärbt. Es erstarrt zwischen — 18° und — 25° zu krystallinischen Massen, die dem Jod ähneln. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entlässt es rothen Dampf, sein Siedepunkt aber liegt bei + 47°. Es hat bei + 15° ein spec. Gew. = 2,98; seinem Dampfe kommt das spec. Gew. = 5,54 zu. Brom riecht dem Chlor ähnlich; sein Dampf ist irrespirabel. In Wasser ist es etwas löslich (etwa in 33 Theilen von 15°). Die Lösung ist röthlichgelb gefärbt, sie setzt unterhalb + 4° krystallinisches Bromhydrat ab. Alkohol löst mehr als Wasser, noch mehr wird von Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff gelöst. Solche Lösungen sind dunkelorange gefärbt. Aetherlösung wird noch gelb gefärbt, wenn man mit 10 CC. wässriger Lösung schüttelt, die 1 : 10000 enthält. Früher wurde meistens diese Aetherprobe beim Nachweise des Broms benutzt, jetzt wählt man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, da ihre Lösungen intensiver gefärbt sind. Reines Brom färbt Amylum nicht; enthält das Brom Spuren von Jod, was meistens der Fall ist, so färbt es das Amylum gelbbraun. Mit Kalihydrat entfärbt sich Brom, indem Bromkalium und bromsaures Kali entstehen.

Kalium bromatum krystallisirt in Würfeln. Spec. Gew. = 2,415. Es ist in Wasser leicht und auch in Weingeist löslich. Die wässrige Lösung schmeckt salzig. In der Rothglühhitze schmilzt Bromkalium, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich.

Zink- und Kadmiumbromid sind beide farblos, leicht löslich, äusserst hygroskopisch. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Eindampfen leicht, indem etwas Bromwasserstoff abdunstet und basische Bromide zurückbleiben.

Mit Chlor verbindet sich das Brom zu Chlorbrom (Bromum chloratum). Dasselbe bildet eine rothgelbe Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Tempe-

---

1) Vergl. Wittstein, Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, p. 157 (1863).

2) Ueber Vergiftung mit Bromkalium siehe Gaz. hebdom. de Méd. Jg. 1868. No. 17 und Boston med. u. surg. Journ., Jg. 1868, p. 282. — Nach Einführung in den Körper werden die Bromide nur langsam wieder durch den Harn eliminirt. Vergl. an ersterer Stelle und in den Compt. rend. T. 70, p. 882 (Jg. 1870).

3) Vergl. Rabuteau Gaz. hebdom. de Méd. Jg. 1868. No. 5, 8 u. 17.

ratur rothe Dämpfe entlässt. In Wasser ist es leichter löslich, als Brom. Die Lösung setzt bei 0⁰ ebenfalls krystallinisches Hydrat ab. Mit Kalihydrat giebt es bromsaures Kali und Chlorkalium.

Jod.

§. **125.** Auch dieses Element ist bisher nicht gerade häufig zu absichtlichen Vergiftungen verwendet worden, nur einige Selbstmorde mit Jodlösungen finden sich in der Literatur verzeichnet. Zufällige Vergiftungen sind bei der reichlichen Verwendung, die das Jod zu medicinischen Zwecken, in der Photographie und in den chemischen Laboratorien gefunden, häufiger vorgekommen. Derartige Vergiftungen sind sowohl nach unmässig innerlichem Gebrauch, als auch nach Inhalation von Joddämpfen, sowie endlich nach unvorsichtiger äusserlicher Anwendung (Jodtinctur etc.) beobachtet. Ausser dem freien Jod (Jodum, Jodine) und den gebräuchlichen medicinischen Präparaten, in denen es frei vorhanden (Tinctura jodi, Lugolsche Jodsolution, d. h. Jod mit Hülfe von Jodkalium in Wasser gelöst, ferner Jodglycerin etc.), würden hier noch eine Anzahl von Verbindungen des Jodes zu nennen sein, die ebenfalls in Medicin oder Technik Benutzung gefunden haben. Diese letzteren lassen sich in drei Gruppen bringen, 1. Solche, in denen das Jod so schwach gebunden ist, dass es leicht frei wird und deren Wirkung deshalb derjenigen des freien Jodes gleichkommt, z. B. Bromjod, Chlorjod, Jodschwefel, Amylum jodatum; 2. Solche, in denen das Jod noch mit einem gesundheitsgefährlichen Metalle verbunden ist und bei denen die Wirkung demnach als eine combinirte bezeichnet werden muss (hieher wären zu rechnen Jodzink, Jodkadmium, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid); endlich 3. Solche, die selbst in ziemlich grossen Dosen ohne Nachtheil ertragen werden, die deshalb bei einer Vergiftungsuntersuchung nur dann Beachtung finden können, wenn sie in sehr grossen Quantitäten angetroffen werden (Jodkalium, Jodammonium, Jodnatrium).

§. **126.** Bei Vergiftungen mit Jod oder dessen Lösungen findet man die betroffenen Körpertheile meistens dunkelbraun gefärbt. Hände und Lippen zeigen, wohin etwas des Giftes gelangte, diese Färbung, und wenn dieselbe auch an den der Luft ausgesetzten Körpertheilen allmählig schwindet, so bleibt sie doch während einiger Stunden unverkennbar. Auch die erbrochenen Massen sind bei solch einer Vergiftung häufig gelbbraun gefärbt. Finden sich in denselben zugleich stärkemehlhaltige Substanzen, so bedingen diese eine bläuliche Färbung, die dem entstandenen Jodamylum zukommt.

Der Tod erfolgt bei der acuten Jodvergiftung unter den Erscheinungen des Gastroenteritis. Bei der Section findet man die Schleimhaut des Darmes ebenfalls theilweise noch gefärbt, theilweise bereits abgestossen und mit Geschwüren versehen, deren Ränder oft noch die braungelbe Farbe zeigen. Das als freies Jod eingeführte Gift wird wohl als solches kaum in die Blutcirculation gelangen, sondern erst nach seiner Umwandlung in

Jodnatrium oder Jodkalium, neben denen dann auch wohl sicher immer ein jodsaures Salz der betreffenden Basis entstehen muss. Würde bei einer Intoxication mit Jod kein tödtlicher Ausgang erfolgen, so würde man auch erwarten dürfen, dass das Gift in Form der eben bezeichneten Verbindungen aus dem Körper abgeschieden werde. Rees will in der That auch jodsaures Salz im Harne aufgefunden haben. Was sich aber nicht recht in Einklang bringen lässt mit der Erfahrung Rabuteau's, derzufolge in den Körper gebrachte Jodate zu Jodüren reducirt und in dieser Form excernirt werden [1]). Ein Theil des Jodes wird bald nach geschehener Einführung in den Körper im abgesonderten Harne nachweisbar sein; auch der Schweiss wird bald bemerkbare Mengen desselben enthalten. Die Abscheidung des Jodes aus dem Körper vollendet sich aber nur langsam. Die meisten Secrete des Körpers: Speichel, Galle, Milch, Fruchtwasser enthalten in solchen Fällen Jodverbindungen, und so kommt es, dass das mit einzelnen dieser in den Tractus intestinalis secernirte Jodid mehrmals wieder ins Blut aufgenommen, theilweise mit dem Harne, theilweise mit den Secreten wieder zur Abscheidung gelangt. In den Faeces kommen Jodverbindungen meistens wohl nur in geringer Menge vor. Aus dem Gesagten geht hervor, wie wichtig es ist, bei einer Jodvergiftung ausser dem Darmtractus auch einzelne andere Körpertheile, namentlich die drüsigen Organe: Leber, Pankreas, Nieren etc. in Untersuchung zu ziehen.

Bei einer Vergiftung mit Jodverbindungen schädlicher Schwermetalle wird bald die Wirkung des Jodes, bald die des Metalles prävaliren; es lässt sich über dieselben kaum etwas Allgemeines sagen, auch hier ist es wahrscheinlich, dass die Jodverbindung zersetzt und das Jod als Natrium- oder Kaliumjodid resorbirt werde. Man wird auch hier den Harn und (nach dem Tode) die drüsigen Organe auf diese Verbindungen prüfen müssen.

Wenn einmal eine sehr concentrirte Lösung eines in die dritte Gruppe gehörigen Jodides (Jodkalium, Jodnatrium, Jodammonium, Jodcalcium, Jodmagnesium etc.) in den Magen gelangte, so wäre Intoxication denkbar. Man hätte, falls der Tod erfolgte, eine starke Hyperämie der Magen- und Darmwandung zu erwarten. Auf die chronische Vergiftung mit diesen Verbindungen einzugehen, würde unsere Aufgabe übersteigen, auch für erstere ist zu bemerken, dass sich die völlige Abscheidung des Jodes durch Harn, Schweiss etc. erst innerhalb mehrerer Tage, ja mitunter noch langsamer vollendet.

§. 127. Auch von Jod kommen, wenn es überhaupt als normaler Körperbestandtheil aufgefasst werden darf, für gewöhnlich so geringe Mengen im Körper vor, dass diese geradezu vernachlässigt werden können [2]). Ueber den Nachweis längere Zeit nach dem Tode gilt das vom Brom Gesagte.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Ueber den Gehalt der Luft, des Wassers, Brodes, der Milch, der Eier etc. an Jod vide Nadler im Journ. f. pract. Chem., Bd. 99, p. 183. Wenn N. auch

§. **128.** Bei Untersuchung von Speiseresten, Erbrochenem, Contentis hat man sich, wie beim Brom, zunächst zu überzeugen, ob das Object für sich noch Jod abgebe. Letzteres würde, wo es in grösseren Mengen vorhanden, an der blau violetten Farbe seines Dampfes, wo es in geringerer Menge anwesend, an der blauen Färbung erkannt werden, welche die sich entwickelnden Dämpfe einem mit Stärkemehlkleister getränkten Papierstreifen ertheilen. Eine Extraction der fraglichen Massen mit Schwefelkohlenstoff kann ich nur dann empfehlen, wenn dieselben trocken sind, also z. B. wenn ein Pulver zur Untersuchung vorliegt. Findet man so kein freies Jod mehr, so ist weiter auf chemisch gebundenes Jod in ähnlicher Weise, wie beim Brom, zu untersuchen. Ebenso, wenn man parenchymatöse Organe, Harn u. dergl. zu prüfen hat. Es ist hier zu empfehlen, die zu untersuchenden Massen zunächst durch Glühen unter Zusatz von Kali oder Natron von organischen Stoffen zu befreien. Am besten wird man die bei der Untersuchungsmethode für Kali besprochenen Handgriffe benutzen, muss aber die Temperatur möglichst niedrig halten (§. 530).

Man kann auch unter Zusatz von salpetersaurem Natron verpuffen, den Rückstand mit überschüssiger Kohle mengen und glühen. Die erkaltete Salzmasse wird mit Alkohol ausgezogen, welcher Jodnatrium und — was allerdings hier schon zerstört sein müsste — jodsaures Natron löst. Der Alkoholauszug wird verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Man kann die Oeffnung der Kochflasche mit einem mit Stärkekleister getränkten Filtrirpapier bedecken, da, wenn bei der Neutralisation mit Schwefelsäure zu hohe Temperatur eintritt, mit der sich entwickelnden Kohlensäure zugleich Joddämpfe frei werden, welche an der eintretenden Blaufärbung des Papieres noch erkannt werden können. Will man einen vorläufigen Versuch auf Jod anstellen, so mische man einen Theil der mit Säure übersättigten Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid, oder mit wenig rauchender Salpetersäure, die man mit Hülfe eines Glasstabes in die Flüssigkeit bringt, oder endlich mit einigen Tropfen Chlorwasser und schüttle mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Die beiden Flüssigkeiten lösen das freigemachte Jod mit violettrother Farbe auf, die deutlich hervortritt, so wie sich die zugesetzte Flüssigkeit auf dem Grunde des Reagensglases abgelagert hat. Wäre einmal Brom und Jod gemeinschaftlich vorhanden, so kann man zunächst das Jod sichtbar machen, wenn man mit möglichst wenig Chlorwasser, oder Eisenchlorid, besser mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure versetzt. Auf Zusatz von mehr Chlorwasser unter gleichzeitigem Umschütteln wird dann die Reaction des Jodes schwinden und die des Broms hervortreten.

---

nur für Zürich nachgewiesen hat, dass dort gewöhnlich in den genannten Substanzen kein Jod constatirt werden kann, und wenn damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass an andern Orten das Jod in ihnen auftritt, so ist seine Untersuchung doch insofern wichtig, als sie wenigstens völlige Abwesenheit in bestimmten Localitäten erwiesen hat.

§. **129.** Den grösseren Theil der mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit unterwirft man unter Zusatz von etwas zweifach chromsauren Kali oder von Mangansuperoxyd der Destillation. Die sich entwickelnden Dämpfe müssten, wenn viel Jod vorhanden war, die charakteristische violette Färbung des Joddampfes zeigen, das wässrige Destillat muss braungelb gefärbt sein und — falls viel Jod vorhanden sein sollte — auch noch einen Theil desselben in graphitfarbigen Massen suspendirt enthalten. Letztere darf man dann auch in dem Halse der Kochflasche oder in den Glasröhren erwarten, in denen die abdestillirten Massen sich verdichteten. Beim Schütteln eines Theiles des Destillates mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ist die schon oben beschriebene Erscheinung zu erwarten, auf Zusatz von vorher abgekühltem Stärkekleister zu einem anderen Theile der destillirten Flüssigkeit die königsblaue Färbung der Jodstärke. Nur wenn soviel Chlor mit in das Destillat übergegangen wäre, dass Chlorjod entstehen konnte, würden diese Reactionen ausbleiben. In diesem Falle muss das Destillat wieder mit soviel reinem Aetzkali versetzt werden, dass es farblos wird, darauf die Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand derselben geglüht, wieder gelöst und nun die nicht zu verdünnte Lösung mit Eisenchlorid (oder Kaliumnitrit und Säure oder Chlorwasser) und Schwefelkohlenstoff (resp. Chloroform) in der obenbeschriebenen Weise geprüft werden. Für diese Probe muss nur gerade soviel Chlorwasser oder Oxydationsmittel zugefügt werden, dass das Jod frei wird; ein Ueberschuss dieser Reagentien führt dasselbe wieder in chemische Verbindung über und hebt die Färbung der Chloroform- und Schwefelkohlenstofflösung auf. Der auf eben beschriebene Weise dargestellte Glührückstand, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, muss mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichen, mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Thalliumoxydul einen citronengelben, mit Sublimatlösung einen rothen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelbgrünen Niederschlag geben. Doch ist Ueberschuss der Fällungsmittel zu vermeiden. Mit salpetersaurem Palladiumoxydul bildet er schwarzen Niederschlag. Kupferoxydulsalze geben einen weissen Niederschlag. Für die Untersuchung von Harn auf Jod gilt Aehnliches, wie für die Untersuchung dieser Flüssigkeit auf Brom. Auch hier darf man nie im Harne selbst das Jod durch Chlorwasser frei machen und durch Chloroform etc. ausschütteln wollen.

§. **130.** Hätte man sehr wenig Jod neben viel Chlor zu erwarten, so könnte man den Glührückstand, den man aus dem mit Kali versetzten Destillate erhalten hat, nachdem er in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert worden, mit wenig salpetersaurem Silberoxyd versetzen. Auch Jod wird bei fractionirter Fällung früher als Chlor und auch früher als Brom gefällt. Das entstandene Jodsilber ist in Aetzammoniak sehr schwer löslich, wird aber beim Erhitzen mit mässig concentrirter Salpetersäure zersetzt und gelöst, indem die Flüssigkeit bräunlich gefärbt wird. Mit kohlensaurem Natron stark geglüht, muss das Jodsilber zu Silber und Jodnatrium zerlegt werden, welches letztere mit Wasser ausgezogen wird.

und aus dem man, nachdem man mit Schwefelsäure neutralisirt, das Jod durch die obengenannten Stoffe freimachen kann, um es dann mit Schwefelkohlenstoff (Chloroform) oder Stärkemehlkleister zu constatiren. Endlich könnte man aus einem chlorreichen und jodarmen Glührückstande, nachdem man denselben in reichlich Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach übersättigt hat, durch Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul das Jod fällen. Der schwarzbraune Niederschlag von Palladiumjodür muss aber aus sehr verdünnter Lösung gefällt werden. Er giebt beim Glühen Palladiummetall und Joddämpfe. Chlor und Brom werden von Palladiumoxydulsalzen aus verdünnter Lösung nicht gefällt. Auch durch Thallium- und Bleisalze muss Jod aus sehr verdünnter Lösung der Jodide niedergeschlagen werden.

§. **131.** Als Corpus delicti reiche man bei einer Vergiftung mit Jod etwas von dem Jodsilberniederschlage ein, oder, wenn ein Destillat erhalten wurde, in welchem freies Jod anwesend ist, eine Probe desselben, die man in eine Glasröhre einschmilzt.

§. **132.** Der Niederschlag von Jodpalladium, aus einer bekannten Menge des Objectes dargestellt, kann auch benutzt werden, um Jod quantitativ zu bestimmen. Man filtrirt zu diesem Zwecke nach 24stündigem Stehen durch ein tarirtes Filter aus schwedischem Papier ab, süsst anfangs mit Wasser, später mit Alkohol und endlich mit Aether aus, trocknet bei 70°, höchstens 80° C. und wägt. Später kann man das Filter verbrennen, glühen und das reducirte Palladiummetall wägen. 100 Theile Palladiumjodür entsprechen 68,67 Theilen Jod; 100 Theile reducirtes Palladium sind = 238 Theilen Jod. Zur quantitativen Bestimmung von Jodiden im Harn hat Hilger [1]) Titriren mit einer Lösung von Palladiumchlorür, von der 10 CC. = 0,0119 Grm. Jod sind, empfohlen. 10—20 CC. derselben werden in einem Glaskolben mit Glasstöpsel im Wasserbade erwärmt und nach und nach mit dem durch Salzsäure angesäuerten Harn versetzt, bis alles Palladium als Jodür ausgefällt worden. Um letzteren Punkt zu finden, wird von Zeit zu Zeit filtrirt und das Filtrat geprüft. Aus der Menge verbrauchten Harnes wird schliesslich der Jodgehalt desselben berechnet.

Wäre Brom vorhanden, so würde bei Einwirkung von Chlor aus dem Silberniederschlage mit dem Brom auch das Jod eliminirt werden; man müsste, damit die Brombestimmung (§. 122) richtig ausfällt, deshalb das Filtrat vom Jodpalladium anwenden, um den Silberniederschlag (fractionirte Fällung) herzustellen. Dies Filtrat muss aber zuvor durch Schwefelwasserstoff vom Palladium, und durch schwefelsaures Eisenoxyd von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit werden. Ist Chlor, Brom und Jod zusammen anwesend, so würde man natürlich aus einer anderen Menge der zu untersuchenden Substanz einen Silberniederschlag darstellen und wägen müssen, der das Gesammtquantum dieser drei Stoffe enthält und der nach Abzug der be-

---

[1]) N. Rep. f. Ph., Bd. 23, p. 298 (1874).

rechneten Menge von Brom- und Jodsilber als Rest die Menge des vorhandenen Chlorsilbers ergeben würde. 100 Theile Chlorsilber entsprechen 24,72 Theilen Chlor, 100 Theile Jodsilber 54,04 Theilen Jod.

§. **133.** Die in §. 128 angegebene Abscheidungsmethode (Glühen mit Alkali etc.) würde auch das in Jodiden vorhandene Jod zum Nachweis bringen. Die in §. 129 beschriebenen Reactionen des Glührückstandes gelten auch für die in Wasser löslichen Jodide, falls dieselben etwa dem Objecte durch Digestion mit Wasser entzogen sein sollten; unterjodige Säure, Jodsäure, Ueberjodsäure und deren Salze sind vorläufig ohne praktisches Interesse.

§. **134.** Für die Annahme, dass ein auf der Haut oder auf Kleidungsstücken vorhandener Flecken durch Jod entstanden, spricht, dass ein solcher Flecken, der Luft ausgesetzt, bald freiwillig schwindet, dass man ihn aber sogleich durch Befeuchten mit Aetzammoniakflüssigkeit, oder verdünnter Kalilauge, zum Verschwinden bringen kann. Bei letzterer Gelegenheit wird man meistens einen eigenthümlichen Geruch (Hypojodit) wahrnehmen. Die gewonnene Lösung in Kalilauge etc. wird häufig hinreichen, um mit Schwefelsäure, Chlorwasser und Chloroform die Jodreaction zu erhalten.

§. **135.** Das Jod bildet bei gewöhnlicher Temperatur blättrig krystallinische Massen, die fast metallglänzend, dem Graphit ähnlich sind. Das spec. Gew. des Jodes ist = 4,948 (bei + 17° C.). Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schmilzt bei 170° C., siedet bei 180° C. Die Farbe des Dampfes ist violett, das spec. Gew. desselben = 8,716. Der Geruch des Joddampfes erinnert wohl etwas an denjenigen des Chlors und Broms, ist aber doch von diesen verschieden. Joddampf ist ebenfalls irrespirabel. Reines Jod ist in Wasser sehr schwer löslich (in etwa 7000 Theilen), das käufliche Jod, welches mit etwas Chlorjod verunreinigt ist, löst sich leichter. Sehr leicht löst es sich in Wasser, wenn zugleich lösliche Jodmetalle (Jodkalium), oder Jodwasserstoffsäure vorhanden. Die Farbe der wässrigen Lösung ist braun. Alkohol löst Jod viel leichter als Wasser, ebenso Aether. Die alkoholische Tinctur (die officinelle enthält in der Unze 40 Gran) ist braun. Beim Schütteln mit Quecksilber wird das Jod entzogen, die Flüssigkeit entfärbt. Benzin löst Jod mit kirschrother Farbe, doch ist die Lösung sehr unbeständig; Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen mit violettrother Farbe und entziehen das Jod einer wässrigen Solution. Wässrige Lösung des Jodes wird durch Stärkekleister gebläuet; in der Wärme schwindet die blaue Farbe des Jodkleisters. Die Grenze der Empfindlichkeit für die Amylumreaction dürfte bei 500,000facher Verdünnung erreicht sein. Die Reaction mit Schwefelkohlenstoff resp. Chloroform wird die erstgenannte kaum übertreffen, aber auch nicht minder empfindlich sein. Terpentinöl verpufft, wenn es mit Jod in Berührung kommt. Kali- und Natronlauge lösen Jod zu farbloser Solution, in der sich neben Jodkalium jodsaures Kali befindet. Letzteres wird analog dem chlorsauren Kali beim Glühen (namentlich bei Gegenwart von Kohle) zu Jodkalium umgewandelt.

Das mitunter zu arzneilichen Zwecken benutzte Jodamylum (Amylum jodatum) wird durch Zusammenreiben von Amylum, Jod und etwas Alkohol bereitet. Es ist ein schwarzblaues Pulver, lässt (frisch bereitet) unter dem Mikroskop die Form der dazu verbrauchten Amylumsorte erkennen, zersetzt sich aber allmählig, indem das Amylum seine Form einbüsst und wahrscheinlich in

eine dem Dextrin ähnliche Substanz verwandelt wird. Beim Erhitzen entlässt das Jodamylum Jod.

Chlorjod (Jodum chloratum) ist, rein, entweder graphitfarben krystallinisch, oder braun und flüssig. Seiner Zeit wurde es in der Daguerreotypie und Photographie in Form einer wässrigen Lösung angewendet. Dieselbe war rothbraun gefärbt, gab mit Kali Chlorkalium und jodsaures Kali.

Bromjod (Jodum bromatum) wurde ebenfalls wie das vorige als Lösung angewendet, die braun gefärbt ist und mit Kalihydrat Bromkalium und jodsaures Kali giebt. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst es sich mit braunorange Farbe.

Der in der Medicin benutzte Jodschwefel (Sulfur jodatum) enthält das Jod so lose gebunden, dass man die Substanz fast nur als ein mechanisches Gemenge auffassen darf. Er ist strahlig krystallinisch, graphitfarben, in Wasser schwer löslich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur dunstet er Jod ab.

Jodkalium (Kalium jodatum) krystallisirt in wasserfreien Würfeln; das im Handel vorkommende Salz hat oft ein porzellanartiges Aussehen. Reines Salz ist luftbeständig. Spec. Gew. = 2,9—3,0. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser leicht löslich (1 Theil in 0,735 Theilen von 12,5^0 C.) und bindet beim Gelöstwerden viel Wärme. Auch Weingeist löst es ziemlich leicht (1 Theil bedarf bei 12,5^0 C. 5,5 Theile Weingeist von 0,85 spec. Gew. und 40 Theile absoluten Alkohols). Die wässrige Lösung schmeckt kühlend salzig, sie zersetzt sich allmählig an der Luft, indem Jod frei wird. Reines Salz wirkt nicht auf Lackmus. Jodkalium schmilzt bei Rothgluth und verdampft bei höherer Temperatur. Chlorwasser, salpetrige Säure, Schwefelsäure in Gemeinschaft mit chlorsaurem Kali oder Mangansuperoxyd machen, theils schon in der Kälte, theils beim Erwärmen, Jod daraus frei. Schwefelsäure setzt Jodwasserstoff in Freiheit, der aber theilweise zerfällt, indem freies Jod dabei auftritt.

Das Jodnatrium ist leicht zerfliesslich, auch in Alkohol leicht löslich und weit leichter zersetzlich, als das Kaliumsalz.

Das Jodammonium bildet ein weisses, dem Salmiak ähnliches Pulver; beim Aufbewahren zersetzt es sich leicht und wird von ausgeschiedenem Jod braun.

Jodmagnesium ist äusserst hygroskopisch, leicht zersetzlich. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt, theilweise zersetzt es sich (das wasserhaltige), indem Jod frei wird. Dieses Salz und das Jodnatrium sind die Verbindungsformen, in denen sich das Jod in Mineralwässern, in der Asche von Seethieren etc. findet.

Jodzink und Jodkadmium sind ebenfalls sehr hygroskopisch, leicht zersetzlich; ihr Verhalten in der Wärme ist dem des Jodmagnesiums analog.

Eisenjodür (Ferrum jodatum) wird in verschiedenen Formen zu Heilzwecken benutzt (Syrupus ferri jodati, Ferrum jodatum saccharatum etc.). Es ist farblos, leicht löslich, leicht zersetzlich.

Jodblei (Plumbum jodatum) wird mitunter in der Medicin gebraucht; es ist in kaltem Wasser sehr schwer (1562 Theilen), in warmem leichter (in 194 Theilen) löslich. Das zu medicinischen Zwecken angewendete ist citronengelb, amorph, das beim Erkalten einer heiss bereiteten Lösung sich ausscheidende tritt in goldglänzenden Krystallen auf. Beim Erhitzen schmilzt es zu braunrother Flüssigkeit. Mit saurem schwefelsaurem Kali in Glasröhrchen erwärmt, muss es Joddämpfe entwickeln.

Quecksilberjodür bildet ein gelbgrünes, in Wasser, auch in Alkohol schwer lösliches Pulver, welches aber schon beim Aufbewahren zu Jodid und Quecksilber zerfällt, ebenso beim Erwärmen, selbst wenn man nur mit Wasser oder Alkohol erhitzt. Beim Glühen mit Soda im Glasröhrchen muss es Quecksilberbeschlag geben, indem zugleich Jodnatrium entsteht.

Quecksilberjodid, so wie es in der Medicin benutzt wird, bildet ein scharlachrothes amorphes Pulver; es kann aber auch als gelbe krystallinische Modification auftreten (2- und 2gliedrig), z. B. wenn es sublimirt worden. Diese Modification verwandelt sich beim Ritzen oder Reiben in eine rothe krystallinische (Quadratoctaëder). Letzteres Verhalten ist äusserst charakteristisch, so dass man schon hieran das Salz erkennen kann. In Wasser ist Quecksilberjodid schwer löslich, leichter löslich in Alkohol (Lösung farblos), sehr leicht und farblos löst es sich in wässriger Lösung von Jodkalium oder Jodnatrium. Es ist ziemlich beständig, wird z. B. von mässig concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure nur wenig angegriffen. Königswasser löst es beim Erwärmen. Mit Soda geglüht, giebt es einen Quecksilberbeschlag, mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt, Joddämpfe.

Organische Verbindungen des Jodes, wie z. B. das hie und da in der Medicin benutzte Jodäthyl, werden durch längeres Erhitzen mit Kalilauge (am besten in zugeschmolzenen Glasröhren) zerlegt. Bei Anwendung von Jodäthyl entsteht Jodkalium und Aethyloxydhydrat.

Phosphor.

§. 136. Wir kommen zu einem Gifte, welches heutzutage eine nicht geringe Beachtung in Anspruch nimmt. Es ist allbekannt, wie die Industrie der Phosphorzündhölzchen sich allmählig immer mehr ausgebreitet hat und wie das Fabrikat auch dem Niedrigsten und Aermsten unentbehrlich geworden ist. Nachdem das grosse Publicum auch durch die Verwendung des Phosphors als Rattengift Kenntniss von den stark giftigen Wirkungen dieses Elementes erlangt hat, haben sich die Vergiftungen — Giftmorde an Anderen und Selbstmorde — mit demselben schnell vermehrt.

§. 137. Für den Arzt sowohl, als den Chemiker ist der Nachweis einer acuten Phosphorvergiftung leicht zu führen, wenn sie ihre Beobachtungen zu rechter Zeit anstellen können, unmöglich, wenn die rechte Zeit versäumt ist. Kann der Arzt gleich nach geschehener Intoxication einen Kranken beobachten, dann wird ihn schon der phosphorische Geruch, der dem Athem, der phosphorisch leuchtende Rauch, der etwa erbrochenen Massen, später mitunter auch den Faeces und selbst dem (meist gallenfarbstoff- und eiweisshaltigem) Harne entströmt, ausser Zweifel über die Natur des Giftes lassen. Kann er die Section zu rechter Zeit anstellen, so wird er denselben Geruch und dasselbe Leuchten beim Oeffnen der Leibeshöhle, des Magens und der übrigen Theile des Darmes in den seltensten Fällen vermissen. Und selbst wenn diese fehlen sollten, werden die Erscheinungen localer Irritation an der Magen- und Darmwandung, die im Ganzen das Bild einer Gastroenteritis darbieten (Schwellung der bläulich-schieferfarben tingirten Schleimhäute — trübe Schwellung nach Virchow — Ecchymosen, manchmal Excoriationen und Ulcerationen), unfehlbar die Vermuthung einer Phosphorintoxication aufdrängen. Diese letztbezeichneten Symptome finden sich selten im Verlaufe des ganzen Darmrohres, öfter nur an einzelnen Stellen desselben, mitunter deutlicher an den Magenwandungen, häufiger an den Wandungen des Duodenum als an den tiefer gelegenen Theilen des Tractus intestinalis. Zu diesen Sym-

ptomen würden sich noch als mindestens eben so wichtige Anzeichen solche gesellen, welche auf eine Affection der Leber deuten: die fettige Degeneration derselben, der Icterus, der in den meisten Fällen mehr oder minder deutlich entwickelt ist. Eine fettige Degeneration wie in der Leber findet sich, namentlich bei langsamem Verlauf der Vergiftung, noch im Herzmuskel und einigen anderen Körpertheilen, dieselbe kann indessen auch fehlen und bei Arsen- und Antimonvergiftungen, bei chronischer Alkoholvergiftung etc. vorkommen.

§. **138.** Die Entzündungserscheinungen, wie sie sich im Darme finden, wollen Munk und Leyden[1]) auf eine Oxydation dos Phosphors zu Phosphorsäure, auf eine Aetzung durch das entstandene Oxydationsprodukt zurückführen. Indessen widersetzt sich Phosphor im Darmtractus der Oxydation sehr lange; es wird, wenn Zeit dazu, nicht allein ein beträchtlicher Theil unoxydirt mit den Faeces aus dem Körper eliminirt, sondern es unterliegt auch keinem Zweifel mehr, dass Phosphor, trotz seiner Schwerlöslichkeit im Wasser, durch Vermittlung der Galle[2]) als solcher in's Blut übergeht. Aus diesem wird er wenigstens theilweise unoxydirt mit der exspirirten Luft, dem Harne und Schweisse wieder fortgeschafft. Letzteres erklärt das phosphorische Leuchten, welches das Blut und die genannten Excrete mitunter erkennen lassen, und die Fähigkeit des Phosphorharnes, mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoff (siehe §. 143) zu entwickeln. Diese Fähigkeit soll nach Selmi übrigens nicht beim frischgelassenen Harn, sondern erst nach 24stündigem Stehen desselben beobachtet werden.

§. **139.** In dem Gesagten ist angedeutet, auf welche Substanzen sich bei vermutheter Vergiftung mit Phosphor die Untersuchung zu erstrecken hat. Erbrochenes, Faeces und Harn können schon vor dem Tode ein Untersuchungsobject abgeben. Nach dem Tode ist zunächst der Inhalt des Magens und Darmes, dann aber auch Leber, Hirn und Blut besonders zu berücksichtigen. Sollte man auch im Magen keinen Phosphor nachweisen können, so darf man sich dadurch nicht abschrecken lassen, auch den Darm und selbst die untersten Theile desselben zu untersuchen. Ich war bei einer Analyse betheiligt, bei der nur im Coecum, hier aber mit grösster Evidenz, unoxydirter Phosphor dargethan werden konnte[3]). Man darf bei einer Untersuchung auf Phosphor sich ferner niemals darauf beschränken, den Inhalt des Darmrohres in Arbeit zu nehmen, sondern man muss auch die Wandungen desselben mit berücksichtigen. Die fein vertheilten Partikelchen, in denen das Gift in der Zündmasse der Schwefel-

---

[1]) „Die acute Phosphor-Vergiftung", Berlin 1865. Hirschwald.

[2]) Hartmann „Die acute Phosphorvergiftung", Inaugural-Dissert., Dorpat 1866. Ueber die Resorption des Phosphors ist ferner zu vergleichen: Schuchardt, Arch. f. rat. Med., Bd. 8 (N. F.), p. 235; Vohl in d. Berlin. klin. Wochenschr. 1865, No. 32 und 33; Husemann, Götting. gel. Anz., 1865, und Husemann und Marmé, ibid. 1866; Dybkowsky in den Tübing. med. chem. Untersuch., H. I, p. 49.

[3]) Siehe auch Jäderholm in der Hygiea, Jg. 1873, p. 303.

hölzchen und in der Phosphorlatwerge vorliegt, haften sehr fest an den Wandungen des Darmes.

§. **140.** Bei chronischen Phosphorvergiftungen, wie sie in Phosphor- und Zündhölzchen-Fabriken vorkommen, braucht der Chemiker dem Gerichtsarzte keine Unterstützung zu gewähren, da die Ursache der Erkrankung a priori bekannt ist.

§. **141.** Für den Chemiker gilt es als Regel, möglichst bald die Untersuchung auf Phosphor anzustellen, da derselbe eben immer doch ein leicht oxydirbares Gift ist, welches, besonders wenn einmal die betreffenden Organe aus dem Körper fortgenommen sind, nur kurze Zeit vor Oxydation zu schützen ist. Bleibt die Leibeshöhle geschlossen, so kann sich der im Darmtractus vorhandene Phosphor allerdings ziemlich lange, selbst Wochen lang, unverändert halten. Der oben erwähnte Nachweis des Phosphors geschah in einer bereits mehrere Wochen beerdigt gewesenen und wieder exhumirten Leiche [1]). Vielleicht, dass in diesem Falle Fettablagerungen in der Umgebung des Darmes zur Conservirung des Giftes beigetragen haben. Auch erbrochene Massen, wenn sie aufbewahrt worden, gestatten oft noch ziemlich lange die Erkennung des Phosphors. Phosphorbrei, der allmählig an der Luft austrocknete, giebt selbst nach Monaten, wenn er mit Wasser wieder aufgeweicht worden, die phosphorisch leuchtenden Dämpfe, weil sich hier allmählig eine feste Oberfläche bildet, welche das Eindringen des Sauerstoffs hindert. Ist einmal sämmtlicher Phosphor oxydirt worden, dann ist ein chemischer Nachweis der geschehenen Vergiftung unmöglich. Man würde ihn dann als Phosphorsäure aufsuchen können, aber diese ist selbst ein constanter Bestandtheil des thierischen Körpers und der Nahrungsmittel, mit denen derselbe erhalten wird [2]).

§. **142.** Man hat mehrmals die Frage aufgeworfen, ob bei der Fäulniss organischer Stoffe nicht Phosphor oder phosphorisch leuchtende Verbindungen desselben (Phosphorwasserstoff) entstehen können. Liesse sich diese Frage mit Ja beantworten, so würden die Nachweisungsmethoden, die uns beim Aufsuchen des Phosphors bisher gedient haben und die wir weiter unten besprechen wollen, unbrauchbar sein. Ich kann zur Beantwortung dieser Frage nur sagen, dass, so oft man auch in Fäulniss befindliche thierische und pflanzliche Stoffe der verschiedenartigsten Abstammung einer Untersuchung unterworfen, man niemals Reactionen, wie sie der unoxydirte Phosphor oder Phosphorwasserstoff giebt, mit Sicherheit beobachtete.

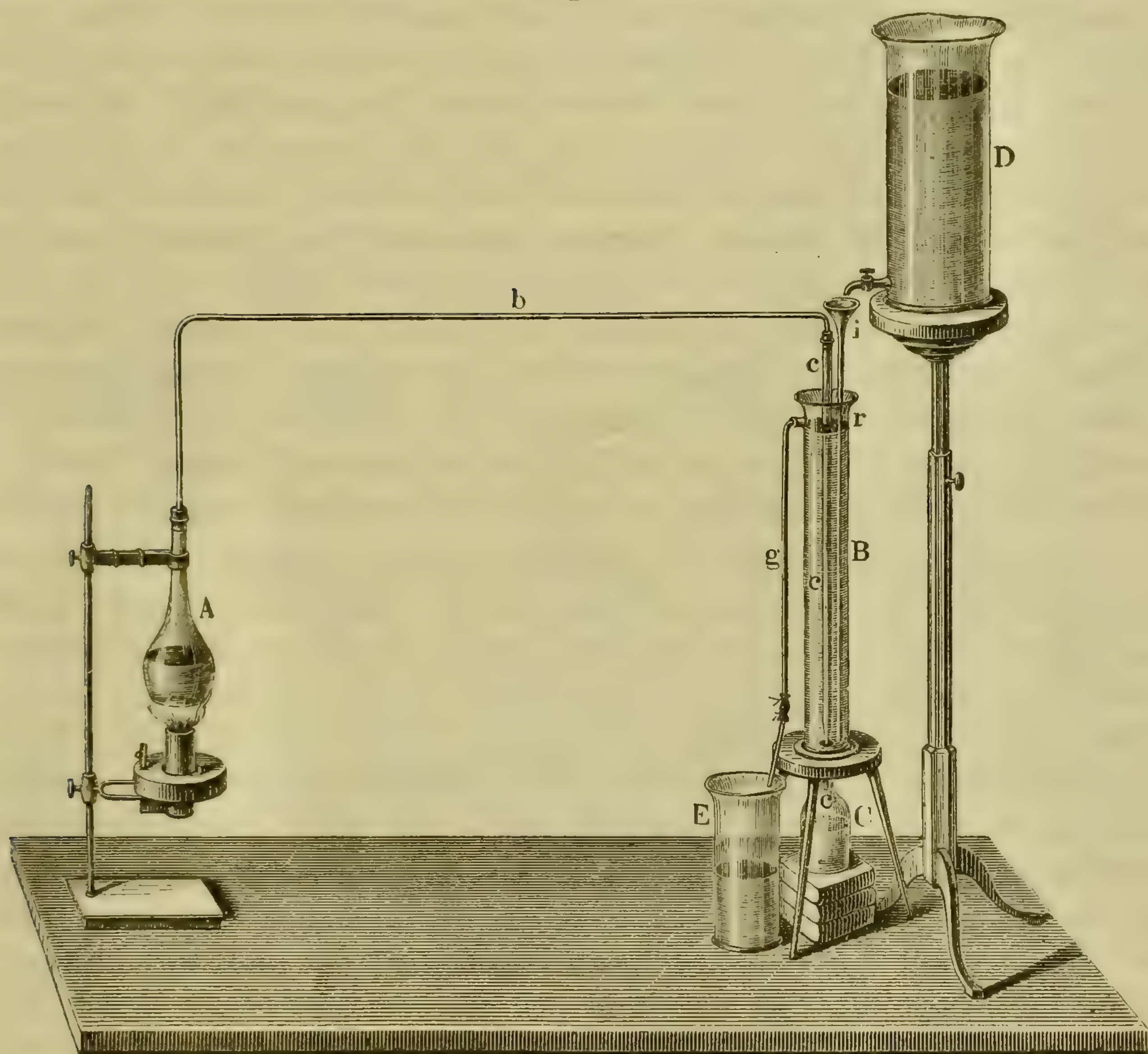
---

[1]) Pharm. Ztschr. f. Russl., Jahrg. 2, p. 87 (Anmerk.).

[2]) Dieser Satz fand zum Ueberfluss kürzlich noch insofern eine Bestätigung, als Lefort im Magen- und Darminhalte versuchte Phosphor als Phosphorsäure wiederzufinden, wobei er sich natürlich überzeugen musste, dass die Schwankungen im Phosphorsäuregehalte des Magen- und Darminhaltes etc. weit grösser sind als das Plus, welches nach Phosphorvergiftung auftreten kann (Journ. de Pharm. et de Chim. T. 20, p. 59 u. 136. 1874).

§. **143.** Der Nachweis des Phosphors ist so zu führen, dass man sich bemüht, aus dem Untersuchungsobjecte etweder das Gift in Substanz oder mindestens leuchtende Dämpfe, oder endlich das zuerst entstehende Oxydationsprodukt des Phosphors, die phosphorige Säure, abzuscheiden. Man erreicht den ersten Theil dieser Aufgabe, nach Mitscherlich[1]), durch eine Destillationsprobe, der man das gehörig zerkleinerte Object unterwirft nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure. Da der Phosphor sich aus der erwärmten Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und da gerade die unter diesen Umständen aufsteigenden Dämpfe sehr deutlich phosphoresciren, so ist die Destillation in Apparaten vorzunehmen,

Fig. 2.



die ein genaues Beobachten der aufsteigenden Dämpfe gestatten, und in Räumen, in denen man möglichst alles fremde Licht fern halten kann. Die Erhitzung nimmt man in einer ziemlich geräumigen Kochflasche vor, und man kann zur Vermeidung des Ueberschäumens Wasserdampf einleiten, anstatt eine Lampe anzuwenden. Die Condensation geschieht in einem aus Glas angefertigten Kühlapparate nach dem Princip des sogenannten Liebig'schen Kühlers, den sich Jeder aus einer etwa 2 Fuss

---

[1]) Journ. f. pr. Ch., Bd. 66, p. 238.

langen, etwa 1 Zoll im Lumen haltenden Glasröhre selbst bereiten kann. Der von Mitscherlich u. A. zu diesem Zweck vorgeschlagene Apparat ist in Fig. 2 abgebildet. Die Entwickelung phosphorisch leuchtender Dämpfe beginnt, wenn die Flüssigkeit dem Siedepunkte des Wassers nahe kommt; sehr häufig sieht man bei sehr kleinen Mengen das Spielen der Flamme im Rohre unmittelbar vor der Stelle, wo sich der erste Tropfen des abgedunsteten und hier wieder condensirten Wassers befindet. Mit einem Milligramm Phosphor in 200,000facher Verdünnung konnten Fresenius und Neubauer [1]) eine halbe Stunde lang das Leuchten deutlich wahrnehmen. Husemann und Marmé brachten einem Kaninchen 1 CC. Ol. phosphoratum in den Magen und tödteten das Thier nach 5 Stunden. Der nun in Untersuchung gezogene Mageninhalt zeigte das Leuchten deutlich. Sind etwas grössere Mengen Phosphor vorhanden, so findet man im Destillate Partikelchen desselben vor. Trotz dieser grossen Empfindlichkeit haften der Methode dennoch einzelne Mängel an, die sich vermeiden lassen. Lipowitz [2]) hat gefunden, dass einzelne Fäulnissprodukte thierischer Stoffe das Leuchten verhindern können; Scheerer erkannte, dass Schwefelwasserstoff und Kreosot gleichen Effect veranlassen, und Mitscherlich selbst giebt zu, dass Gegenwart von Alkohol, Aether, Terpentinöl das Leuchten aufheben. Würden nun auch, wo irgendwie bedeutende Mengen von Phosphor vorhanden wären, die ins Destillat übergehenden Partikelchen desselben, der Geruch, den das Destillat besitzt, keinen Irrthum aufkommen lassen, so würden doch sehr geringe Mengen sich der Beobachtung entziehen müssen.

Ein anderer Nachtheil der Methode ist der, dass das Leuchten des Phosphors mit einer Oxydation desselben zu phosphoriger Säure zusammenhängt. Man möchte a priori Scheerer [3]) Recht geben, der hervorgehoben, dass kleine Mengen von Phosphor, wenn sie in dem mit Luft gefüllten Raume der Kochflasche zur Oxydation und zum Leuchten gelangen, übersehen werden können und dass das gebildete Oxydationsprodukt theilweise gar nicht ins Destillat gelangen wird. Eine quantitative Bestimmung des Phosphors wird dadurch erschwert. Aus diesem Grunde schlägt Scheerer vor, die Destillation im Kohlensäurestrome vorzunehmen und dann später das Leuchten mit der überdestillirten Flüssigkeit, die man mit atmosphärischer Luft schüttelt, sich vorzuführen. Man erreicht seinen Zweck, wenn man in das mit Schwefelsäure angesäuerte Object etwas Kalkspath in kleinen Stückchen bringt und das Erwärmen erst beginnt, nachdem die frei gewordene Kohlensäure aus dem ganzen Apparate die atmosphärische Luft verdrängt hat. So rationell indessen dieser Weg scheint, man wird sich dennoch nicht gern die Annehmlichkeit versagen, in dem engen Glasrohre des Kühlapparates das so sehr charakteristische Leuchten der Phosphor-

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem., I. p. 336. Ich mache auf diese sehr instructive Abhandlung hier besonders aufmerksam.

2) Anal. f. Phys. u. Chem., Bd. 108, p. 625.

3) Anal. d. Chem. u. Phys., Bd. 112, p. 216.

dämpfe zu beobachten, umsomehr, als Fresenius bewiesen, dass auch beim spätern Schütteln des Destillates ein Leuchten nicht so deutlich eintritt, als er es bei dem nach Mitscherlich angestellten Versuche beobachte (ebenfalls 1 Mlligr. in 200,000facher Verdünnung). Dagegen wird man sich die Befolgung der Scheerer'schen Modification immer für solche Fälle reserviren müssen, in denen äusserst kleine Quantitäten von Phosphor zum Nachweis kommen sollen, oder in denen eine quantitative Bestimmung desselben vorgenommen werden muss.

Bisher haben wir nur den Fall ins Auge gefasst, dass Phosphor als solcher abgeschieden und erkannt worden. Es bleibt die Frage, wie man zu verfahren hat, falls nur noch von dem nächsten Oxydationsprodukte desselben, der phosphorigen Säure erlangt werden kann, oder falls man, nachdem man das Leuchten wahrgenommen, durch Nachweis der dabei sich bildenden phosphorigen Säure das Resultat seiner Beobachtungen bestätigen will.

Es ist hier auf eine Methode Scheerer's[1]) hinzuweisen, die wir (p. 20) unter die Vorproben aufgenommen. Dämpfe unoxydirten Phosphors und phosphoriger Säure, selbst wenn sie nur spurweise vorhanden sind, reduciren Silbersalze und schwärzen deshalb Streifen schwedischen Filtrirpapieres, die man mit einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd getränkt hat. Die Reaction ist so empfindlich, dass, wo sie ausbleibt, man keine weiteren Versuche auf Phosphor anzustellen braucht. In der Möglichkeit solcher negativer Beweisführung liegt der Werth der Scheerer'schen Methode. Dagegen aber können ähnliche Reactionen auch bei Abwesenheit der genannten Stoffe eintreten. Vor Allem würde schon Schwefelwasserstoff, auch Ameisensäure ähnliche Reactionen bedingen. Aus diesem Grunde empfahl Scheerer eine gleichzeitig angestellte Probe auf Schwefelwasserstoff mittelst Bleipapier, welches durch Phosphor und phosphorige Säure nicht gebräunt wird, wohl aber durch Schwefelwasserstoff. Fresenius und Neubauer heben hervor, dass zwar auch durch das bei Gegenwart von Phosphor entstandene Ozon mit Bleizukerlösung getränktes Papier braun werde, dass aber diese Reaction erst langsam eintrete. Auch ein mit Nitroprussidnatrium, ebenso ein mit arseniger Säure oder mit Brechweinstein getränkter Papierstreifen würden Schwefelwasserstoff anzeigen (p. 82), doch werden alle diese Reactionen wiederum nur beweisen, dass die angestellte Probe unzuverlässig war; sie werden uns im Stiche lassen, falls neben dem Schwefelwasserstoff auch Phosphor oder phosphorige Säure vorhanden ist. Scheerer hat den Umstand, dass die beiden letzteren bei Einwirkung auf Silbersalze Phosphorsäure liefern, benutzen wollen, um diese Frage zu lösen; er hat verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht, um die an dem Papierstreifen entstandene Phosphorsäure zu constatiren. Man soll den Papierstreifen mit Wasser auskochen, das Silber durch Salzsäure fällen, filtriren, im Filtrate durch molybdänsaures Ammoniak die

[1]) Anal. d. Chem. u. Phys., Bd. 112, p. 216.

Phosphorsäure aufsuchen. Man soll nach einem anderen Vorschlage mit Königswasser oxydiren und im Filtrate, nachdem es im Wasserbade verdunstet war, die Phosphorsäure constatiren etc. Fresenius giebt der letzteren Methode den Vorzug, weil sie auch den in Form von Phosphorsilber abgeschiedenen Phosphor liefert, macht aber auch zugleich darauf aufmerksam, dass sie nur dann brauchbar ist, wenn man in einem gleichgrossen Stücke desselben Filtrirpapieres keine Phosphorsäure finden konnte.

Eine ausgezeichnete Methode, um Phosphor und phosphorige Säure darzuthun, ist von Dussard[1]) und Blondlot[2]) mitgetheilt worden. Lässt man eine Flüssigkeit, wie sie oben beschrieben, mit reiner Schwefelsäure gemischt, auf chemisch reines Zink einwirken, so entwickelt sich ein Gasgemenge, welches, entzündet, mit grüner Flamme oder doch mit einer Flamme, deren Kegel deutlich grün ist, brennt. Das Gasgemisch muss

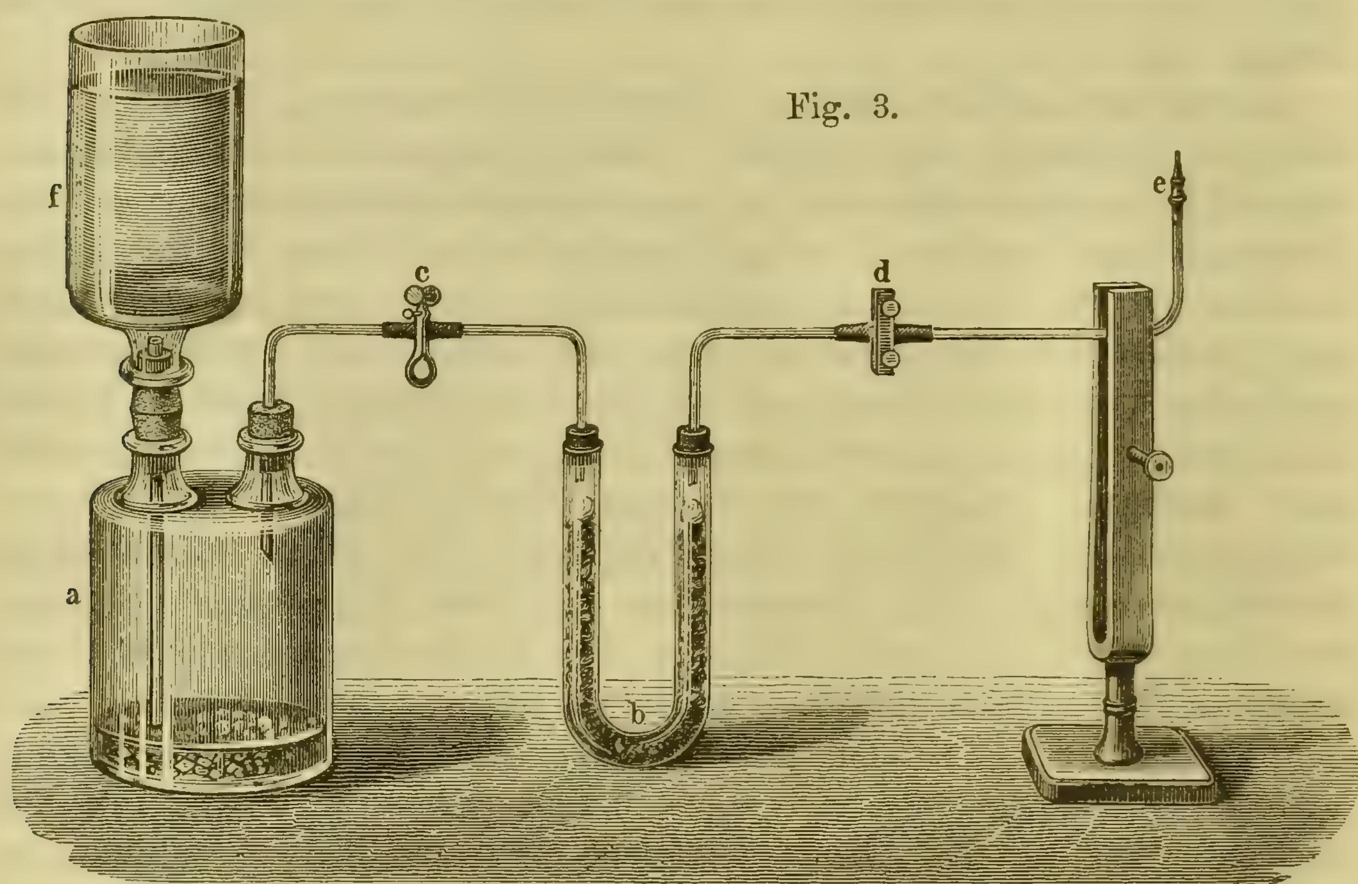


Fig. 3.

vor dem Entzünden durch mit Kalilauge oder Brechweinstein befeuchtete Bimssteinstücke passiren, um von Schwefelwasserstoff befreit zu werden, und das Gas darf durchaus nicht aus einer Glasspitze ausströmen, da die hier eintretende Natronfärbung der Flamme die Reaction verhindern würde. Man befestigt an der Mündung des Glasrohres die Platinspitze eines Löthrohres. Will man Spuren von Phosphor noch sichtbar machen, so hält man ein weiteres Glasrohr über die brennende Spitze in der Art wie das beim Experiment der chemischen Harmonika geschieht. Im Uebrigen kann man sich zu diesem Versuche jedes Apparates nach dem

---

1) Compt. rend., T. 43, p. 1126.

2) Journal d. Pharm. et de Chim., Ser. III. T. 40, p. 25, auch in Fresenius, Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. I, p. 129.

Principe des Marsh'schen Apparates (§. 358, I) bedienen. Fresenius und Neubauer benutzten bei der Nachweisung den in Fig. 3 abgebildeten, der ohne weiteren Commentar verständlich ist. Wenn wir schon oben bemerkten, dass Schwefelwasserstoff vor dem Entzünden fortgeschafft werden müsse, weil er die Reaction hindert, so ist hier hinzuzusetzen, dass auch schweflige Säure, weiter Arsen- und Antimonwasserstoff fern gehalten werden müssen, und dass endlich Alkohol- und Aetherdämpfe, sowie manche andere organische Stoffe die Reaction stören.

Blondlot machte die Beobachtung, dass das in obiger Weise entwickelte Wasserstoffgemisch, wenn es in die (neutrale) Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet werde, einen braunen, Phosphorsilber haltenden Niederschlag gebe, der selbst wieder, mit neuem Zink und Säure in Berührung, ein grün brennendes Gasgemisch liefere. Er benutzte diesen Umstand, um die fremden Stoffe auszuscheiden, welche eine Störung der Dussard'schen Reaction herbeiführen. Der von ihm eingeschlagene Weg ist der, dass er zuerst die zu untersuchende Substanz (Speisereste, Erbrochenes etc.) mit der nöthigen Menge von Wasser in einen geräumigen Gasentwickelungsapparat bringt, mit Schwefelsäure und Zink versetzt und die sich entwickelnden Gase in neutraler Silberlösung auffängt. Der Silberniederschlag wird, wenn nach längerem Durchleiten durch die (überschüssiges) Silbersalz haltende Flüssigkeit seine Menge nicht mehr zunimmt, abfiltrirt, ausgewaschen und nun mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure auf's Neue geprüft. Fresenius und Neubauer haben (l. c.) den Beweis geliefert, dass trotz der Angaben H. Rose's[1]) durch Einleiten des Gasgemenges in Silberlösung ein nicht geringer Theil des Phosphors als Phosphorsilber gefällt werde (etwa $^2/_3$). Ebenso, dass in dem Niederschlage eines nach der Mitscherlich-Scheerer'schen Methode dargestellten und später mit Silberlösung versetzten Destillates Phosphorsilber sei[2]). Die genannten Autoren bringen endlich ein Verfahren in Vorschlag, indem sie die Mitscherlich-Scheerer'schen und Blondlot'schen Methoden vereinigen und das ich als das beste bezeichnen möchte, welches wir besitzen.

Hat man durch Erlangung der in den Vorproben erwähnten Silberreaction die Vermuthung gewonnen, dass Phosphor in so geringer Menge

---

[1]) Traité de chim. analytique, Bd. I, p. 516 (1859).

[2]) Herapath behauptet, dass auch Knochenasche, Superphosphat und andere Phosphate ein Phosphor haltendes Präcipitat liefern (Pharm. Journ. Bd. 7, p. 57). Ich muss aber, nachdem ich die Originalabhandl. eingesehen, Otto beistimmen, dass H. wahrscheinlich ein phosphorhaltiges Zink zu seinen Versuchen benutzt hat. Vergl. auch Otto in Zeitschr. f. Ch., Bd. 2, p. 733. Uebrigens ist aus der Originalabhandlung durchaus nicht ersichtlich, ob nicht etwa das Arsen, welches in Knochenasche vorkommen kann, das namentlich im käuflichen Superphosphat selten völlig fehlt und das auch in anderen Phosphaten spurweise vorhanden sein kann, den Silberniederschlag, von welchem H. spricht, bedingte. Ich habe mit völlig reinen Materialien, selbst nach 24stündigem Durchleiten durch Silberlösung, Herapath's Angabe nicht bestätigt gefunden und Fresenius hat dasselbe Resultat erlangt. Vergl. auch Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 6, p. 203 u. 297.

anwesend sei, dass der Mitscherlich'sche Versuch keine zuverlässigen Erfolge verspricht, so wird die zur Hauptuntersuchung auf Phosphor bestimmte Substanz nach der Methode von Mitscherlich-Scheerer, d. h. also in einer Kohlensäureatmosphäre der Destillation unterworfen. Leuchtet der erste Antheil des Destillates beim Umschütteln im Dunkeln, oder lässt derselbe gar suspendirte Phosphorpartikelchen erkennen, so ist das um so besser. Aber selbst wenn diese Anzeichen von der Gegenwart des Phosphors fehlen, so wird nun das Destillat mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, um die folgenden Antheile der überdestillirten Flüssigkeit in diesem Gemische aufzufangen. Der später gesammelte, genügend ausgewaschene Niederschlag wird dann in den Wasserstoffapparat, als welcher der hier unter Fig. 3 abgebildete dienen kann, gebracht, dessen Wasserstoff man bereits früher auf seine Reinheit durch sorgfältige Beobachtung der Flamme geprüft hat. Nur wenn diese Flamme völlig farblos war, ist auf das Resultat des Versuches Etwas zu geben. Aus 1 Mlligr. Phosphor, mit der 200,000-fachen Menge Flüssigkeit (Wasser und faules Blut) gemischt, erhielten Fresenius-Neubauer folgendes Resultat: Die ersten 400 CC. Wasserstoff, welche sich entwickelten, gaben sehr intensive Phosphorreactionen, die folgenden 400 schwächere, aber ebenfalls sehr deutliche Reactionen, die dritten 400 eben noch sichtbare Reaction. Ueber das Spectrum der grünen Phosphorflammen ist einzusehen Christofle und Beilstein's Abhandlung in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 2, p. 465 und Bd. 3, p. 147. Ferner Hohmann in den Anal. der Phys. Bd. 147, p. 92.

Sollte bereits vor der Destillation der Phosphor grösstentheils in phosphorige Säure umgewandelt worden sein, so würde bei derselben der grösste Theil der letzteren im Destillationsrückstande bleiben. Man kann dann mit diesem Rückstande immer noch nach der Blondlot'schen Methode verfahren, d. h. durch directe Einwirkung von Schwefelsäure und Zink die phosphorige Säure in eine gasförmige Substanz überführen, welche in Silberlösung aufgefangen wird und mit deren Silberniederschlag man weiter, wie oben beschrieben, verfährt. Die in solchen Gemischen vorhandene Phosphorsäure bleibt hierbei unzersetzt, dagegen würde unterphosphorige Säure (etwa als Medicament genommen) dieselbe Reaction geben.

Jeder, welcher Gelegenheit hatte, die Genauigkeit des Verfahrens aus eigner Anschauung kennen zu lernen, wird zugeben, dass dasselbe überall genügen kann. Ich halte es deswegen für überflüssig, auf Methoden, wie die von Lipowitz[1]), die für solche Fälle berechnet sind, in denen das

---

1) Anal. d. Phys. Chem., Bd 90, p. 660. — L. lässt die zu untersuchende Substanz mit Schwefel auf 50—60° C. erwärmen, um eine Verbindung des Schwefels mit Phosphor zu erzielen, welche, auf Papier gesammelt und abgetrocknet beim Liegen an der Luft, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, phosphorescirende Dämpfe entwickelt und, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber übergossen, sich grünschwarz färbt. Bemerkungen zu dieser Methode siehe Mulder im Arch. f. d. holl. Beitr., Bd. 2, p. 4, und Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 2, p. 111; sowie Klever, Ph. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, p. 386.

Leuchten des Phosphors beim Versuche von Mitscherlich gehindert ist, näher einzugehen. Dasselbe gilt von dem Verfahren Taylor's, der mit Schwefelkohlenstoff den Phosphor aus Gemengen ausziehen will, ebenso einem neuerem Verfahren von Bastelaer, bei dem man mit Aether auszieht und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels die Fette durch kurze Einwirkung von Ammoniak beseitigt.

Dagegen ist hier einer Modification noch zu erwähnen, welche Dussart mit seiner Methode vorgenommen hat und welche die Aufgabe hat, den noch im Objecte vorhandenen freien Phosphor möglichst vollständig auszuziehen, ihn in eine haltbare Verbindungsform überzuführen und später nachzuweisen. Das Object wird mit einer Mischung aus gl. Raumth. Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol, welche auf je 100 CC. 0,5 Grm. Schwefel enthält unter Umschütteln 24 Stunden macerirt, was nach Abgiessen der Schwefelkohlenstoffmischung noch 1—2mal wiederholt wird, die abgetrennten Schwefelkohlenstoffmischungen werden in tubulirter Retorte über Kupferdrehspänen 24 Stunden kalt aufbewahrt, später abdestillirt. Der zurückbleibende Rückstand wird auf ein Filter gebracht, mit Alkohol und Aether gewaschen und endlich getrocknet. Man hat dann ein Gemenge von Kupfer, Schwefel- und Phosphorkupfer, von denen letzteres mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoff liefert. Den gleichzeitig entstehenden Schwefelwasserstoff beseitigt man wie oben beschrieben worden, oder durch Ueberleiten über Sägespäne, welche man mit Eisenchlorid, dann mit Ammoniak durchtränkt und endlich getrocknet hat. Die Masse von 2 Zündhölzchen (ca. 2 Milligr. Phosphor) in 60 Grm. einer Speisemischung, konnte so noch dargethan werden.

§. **144.** Hat man noch etwas von dem wässrigen Destillate der fraglichen Substanz zur Disposition, so möge man einen Theil davon wo möglich mit etwas suspendirtem Phosphor in einem Glasrohre einschmelzen und als Corpus delicti einreichen. Nach Wochen kann man dann durch Oeffnen der Röhre und Schütteln mit Luft den Richter von der Gegenwart der leuchtenden Dämpfe überzeugen, oder auch den Dussard-Blondlot'schen Versuch anstellen.

§. **145.** Eine andere Probe des wässrigen Destillates kann man vorsichtig in einer Platinschale mit Hülfe einer kleinen Weingeist- oder Gasflamme verdunsten; in dem Momente, wo das Wasser verflüchtigt ist und das Hydrat der phosphorigen Säure sich zersetzt, findet ein intensives Leuchten statt, welches man in einem dunklen Raume sehr deutlich erkennt.

Endlich kann man einen Theil des wässrigen Destillates unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und etwas Salpeter zur Trockne bringen, glühen und dann in der Lösung des Glührückstandes die entstandene Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak oder Magnesiamixtur nachweisen.

§. **146.** Soll eine quantitative Bestimmung des Phosphors mit einem Theile des Objectes vorgenommen werden, so verfährt man, nach Fresenius und Neubauer, wie beim Mitscherlich-Scheerer'schen Versuche,

nur mit dem Unterschiede, dass das Destillat auf den Boden eines kleinen tubulirten Kolbens geleitet wird, in dem sich etwas Wasser befindet und der weiter mit einer U-förmigen Röhre verbunden ist. In letzterer befindet sich neutrale Silberlösung. Die Destillation wird 2—2½ Stunden fortgesetzt; während der feste Phosphor in dem Kochfläschchen zurückbleibt, werden die Dämpfe desselben in der U-förmigen Röhre zurückgehalten. Man erhitzt später, indem man den Kohlensäurestrom andauern lässt, den Kolben, bis aller Phosphor ausgetrieben und in die Silberlösung übergeführt worden. Wäre bei der ersten Destillation etwas Phosphorsäure mechanisch mit übergerissen worden, so müsste diese im Kolben zurückbleiben. Nur wenn reichlich fester Phosphor im Destillate gewesen, kann diese Phosphorsäure übersehen und der Inhalt des Kolbens ohne Weiteres mit dem Inhalte der U-förmigen Röhre gemischt werden. Der Inhalt der U-förmigen Röhre (resp. mit dem Inhalte des Kolbens gemischt) wird mit Königswasser oxydirt, nach längerer Zeit das Chlorsilber abfiltrirt, im Filtrate aber die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur gefällt, der Niederschlag unter den schon früher besprochenen Cautelen abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und als phosphorsaure Magnesia gewogen. 100 Theile phosphorsaure Magnesia entsprechen 27,928 Theilen Phosphor. Auch durch Titriren mit essigsaurem Uranoxyd könnte der Gehalt an Phosphorsäure bestimmt werden. Selbstverständlich erhält man bei der quantitativen Bestimmung immer nur einen Theil des angewendeten Phosphors[1]). Der Chemiker kann demnach nur entscheiden, ob die während der Untersuchung noch vorhandene Phosphormenge hinreichen würde, den Tod herbeizuführen oder nicht.

§. **147.** Hat man Phosphor nachweisen können, so ist es oft von Wichtigkeit, festzustellen, in welcher Form dasselbe angewendet worden. Man hat hier namentlich die Zündmasse der Streichhölzchen und den zur Vergiftung von Ratten verwendeten Phosphorbrei ins Auge zu fassen. Für erstere ist beachtenswerth, dass sie meistens auch Bleisuperoxyd (Mangansuperoxyd und Mennige) enthält, auf deren Nachweisung man es anlegen könnte. Es ist dieser Umstand in vielen Fällen besser zu verwerthen, als der Schwefelgehalt, den die abgekratzte Zündmasse sehr häufig, aber nicht immer, zeigt. Selbst wenn man Schwefel darthun könnte, ist zu berücksichtigen, dass sehr viele Apotheker zur Phosphorlatwerge den Phosphor nicht als solchen verwenden, sondern in einer weichen Verbindung mit Schwefel. Mitunter wird auch zu solcher Phosphorlatwerge grobes Senfmehl zugesetzt, und dieses kann in der That dann auf den rechten Weg leiten. Namentlich sind zur Erkennung des Senfsamens die unmittelbar unter dem farblosen Epithel gelegenen, radial gestreckten, dickwandigen rothbraunen Zellen der äusseren Samenhaut beachtenswerth[2]).

§. **148.** Der käufliche Phosphor kann mit Arsen verunreinigt sein, was

---

1) Siehe Schifferdecker in der Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 4, p. 26.
2) Vergl. Berg, Anat. Atlas. T. XXXXVI.

ebenfalls zu beachten ist, für den Fall man bei einer Phosphorvergiftung auch Spuren jenes Elements darthun könnte.

§. **149.** Wenn bei Befolgung der Dussard-Blondlot'schen Methode phosphorige Säure und unterphosphorige Säure zu Irrthümern Anlass bieten können, so ist doch zu bemerken, dass diese bei Befolgung der Mitscherlich'schen Methode keine leuchtenden Dämpfe entwickeln und dass sie in sehr beträchtlichen Dosen ertragen werden, ohne Vergiftungssymptome, ähnlich denen des Phosphors, hervorzubringen. Beide Säuren zeichnen sich durch ihre grosse Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, aus. Sie reduciren manche Salze der schweren Metalle (Gold-, Silber-, Kupfersalze). Beim Erhitzen der concentrirten Säure oder ihrer Salze bildet sich verbrennlicher Phosphorwasserstoff neben Phosphorsäure (und — bei der unterphosphorigen Säure — freier Phosphor). Zu medicinischen Zwecken wird namentlich der unterphosphorigsaure Kalk, 'das unterphosphorigsaure Natron und Eisenoxydul benutzt. Dieselben sind sämmtlich in Wasser löslich, das Natronsalz auch in Alkohol. Wäre einmal ein Phosphormetall, wie Phosphorkalium, Phosphornatrium, Phosphorcalcium, zu einer Vergiftung benutzt, so darf man nicht hoffen, im Magen- oder Darminhalte, auch nicht einmal im Erbrochenen etwas von diesen Substanzen vorzufinden. Bekanntlich zersetzen sich diese sogleich, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, indem (selbstentzündlicher) Phosphorwasserstoff entsteht. Es müsste schon sehr künstlich verfahren werden (etwa indem die mit Oel abgeriebene Substanz schnell verschluckt würde), um diese Verbindungen unzersetzt in den Magen zu bringen. Dann würde ein starkes Aufstossen des durch seinen widerlichen Geruch so scharf charakterisirten Phosphorwasserstoffgases nicht ausbleiben. Durch Inhalation des Phosphorwasserstoffs soll einmal eine Vergiftung versucht worden sein. Die Vergiftung selbst würde an der Leiche chemisch wohl schwer constatirt werden können (vergl. die §. 23 citirte Arbeit Bogomoloff's). In einem Luftgemische kann man schon kleine Mengen dieses Gases durch den Geruch, durch die Reduction von Silber-, Kupfer- und Goldsalzen erkennen. Den Umstand, dass beim Kochen von Phosphor mit alkalischen Flüssigkeiten gasförmiger Phosphorwasserstoff entsteht, der aus Goldchloridlösung Gold abscheidet und selbst zu Phosphorsäure wird, hat Wiggers früher zur Nachweisung des Phosphors benutzt[1]), indessen bietet auch diese Methode augenblicklich keine Vortheile mehr vor den oben besprochenen dar.

150. Alles über den Phosphor Gesagte gilt nur von dem sogenannten gewöhnlichen farblosen Phosphor.

Derselbe ist bei niederer Temperatur fest, spröde, zwischen 15—20° wird er wachsweich[2]). Er kommt im Handel meistens in Cylindern von etwa 1/2 Zoll

[1]) Canstatt's Jahresbericht für Pharmacie f. 1854, p. 84.

[2]) Sehr wenig beigemengter Schwefel macht ihn auch bei höherer Temperatur spröde.

Dicke vor. Bei + 10° hat er das spec. Gew. = 1,826—1,840. Aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er in Formen des regulären Systems; sein Schmelzpunkt liegt bei 44,3°; er geht dabei in eine lichtbrechende, farblose Flüssigkeit über. Der Siedepunkt liegt bei 290°; Phosphordampf ist farblos und hat das spec. Gewicht = 4,284. Uebrigens verflüchtigt sich der Phosphor, wie schon oben erwähnt, leicht mit Wasserdämpfen und noch unter 0° verdunstet er langsam. In Wasser ist der Phosphor sehr schwer löslich [1]), etwas leichter in Weingeist. Aether löst etwa $^1/_{240}$ seines Gewichtes (Aether phosphoratus), Terpentinöl und andere ätherische Oele lösen mehr, fette Oele lösen etwas weniger, als die ätherischen (das Linimentum s. Oleum phosphoratum der Pharmacopoe soll in einer Unze Mandel- oder Provenceröl 5 Gran Phosphor enthalten). In Chloroform, Benzin, namentlich aber in Schwefelkohlenstoff ist Phosphor leicht löslich. Unter Wasser aufbewahrt, überzieht sich der Phosphor mit einer weissen, undurchsichtigen Kruste. Unter Einfluss des Lichtes wird er rothgelb. Längere Zeit bei Luftabschluss auf 233—267° erwärmt, geht er in die rothe (sogenannte amorphe) Modification über. An der Luft oxydirt sich der Phosphor schnell unter Ausstossung leuchtender Dämpfe zu phosphoriger Säure. Oft reicht die dabei frei werdende Wärme hin, um die noch unoxydirte Masse zu entzünden, die dann mit gelbrother Flamme zu Phosphorsäure verbrennt. Die Entzündungstemperatur des Phosphors liegt in der Nähe von 60°. Bei Berührung mit der Luft verwandelt er den Sauerstoff derselben in Ozon; letzteres kann durch Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden. Mit dem Schwefel lässt sich Phosphor in den verschiedensten Verhältnissen verbinden, auch mit Selen, mit Chlor, Brom, Jod vereinigt er sich mit mehr oder minder grosser Energie. Mit vielen Metallen combinirt er sich zu Phosphormetallen, die theilweise (namentlich solche mit Leichtmetallen) durch Wasser unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzt werden.

Der rothe Phosphor kommt als rothbraunes Pulver in den Handel. Er leuchtet nicht und riecht nicht beim Liegen an der Luft, gilt für luftbeständig [2]) und nicht giftig. Sein spec. Gew. ist = 2,1. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst er sich nicht. Er schmilzt erst weit höher, als der gewöhnliche Phosphor, und geht, bis auf 280—290° erhitzt, wieder in die gewöhnliche Modification über.

II. Alkaloide und organische Gifte, welche durch Ausschütteln gewonnen werden können.

Allgemeines.

§. 151. In diese Klasse haben wir eine Anzahl von Alkaloiden, d. h. Stoffen zu verweisen, die ausgezeichnet sind durch grösseren oder geringeren Gehalt an Stickstoff, die ferner zum Theil als basische bezeichnet werden können und Salze geben; weiter Stoffe, die die neuere Chemie als organische Derivate des Ammoniaks betrachtet, meist ohne vorläufig über die nähere Gruppirung der Bestandtheile in ihnen genauer Rechenschaft geben zu können. Es lässt sich aus praktischen Gründen nicht vermeiden, dass neben den giftigen Alkaloiden auch eine Anzahl solcher zur Be-

---

[1]) Wasser löst etwas Phosphordampf, der allmählig zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt wird.

[2]) Beim Aufbewahren an der Luft scheint er aber doch sehr langsam zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt zu werden. In Folge der Entstehung dieser letzteren wird er allmählig feucht und sauer reagirend.

sprechung gelangen, die als Arzneimittel etc. Anwendung finden, dabei aber streng genommen nicht oder kaum unter die Gifte gerechnet werden können. Auch einige stickstofffreie Gifte organischen Ursprunges wie Digitalin etc. sind hier zu berühren, weil sie durch dasselbe Abscheidungsverfahren wie Alkaloide gewonnen werden.

§. 152. Die hierher gehörigen Gifte sind meistens als die heftigsten zu bezeichnen, die überhaupt bekannt sind. Oft reichen ausserordentlich kleine Mengen derselben hin, den Tod herbeizuführen. Ueber ihre Wirkung lässt sich wenig Allgemeines angeben. Ein grosser Theil wirkt auf einen oder den anderen Theil des thierischen Körpers in specifischer Weise, so dass physiologische Reactionen mitunter schärfer die Unterscheidung gestatten, als chemische. Dabei muss anerkannt werden, dass wenn auch die Symptome, die wir bei vielen Alkaloidvergiftungen an dem Körper, so lange er lebt, beobachten, oft höchst charakteristisch sind, die hier vorliegenden Gifte zum Theil doch so wenig nach dem Tode controllirbare pathologische Veränderungen hinterlassen, dass wir durch den Sectionsbefund allein nicht häufig zu der Annahme einer Vergiftung mit ihnen berechtigt werden. Das Wenige, was hier bemerkenswerth sein sollte, wollen wir bei Besprechung der einzelnen Stoffe vorführen.

§. 153. Ueber die Organe, in denen wir bei stattgehabtem Vergiftungstode auf hiehergehörige Stoffe zu prüfen haben, ist im Allgemeinen Folgendes zu sagen. Verläuft zwischen Vergiftung und dem Tode nicht allzuviel Zeit, so wird man dort, wo das Gift durch den Mund in den Körper geführt wurde, wohl meist noch Ueberbleibsel desselben im Magen finden. Man hat also einen Theil dieses zu der Untersuchung anzuwenden. Vergeht etwas längere Zeit, so wird, wenigstens von vielen Alkaloiden, auch im weiteren Verlaufe des Darmtractus das Gift nachweisbar sein, so dass auch namentlich von den oberen Theilen des Darmes, selbst von den Faeces, ein Quantum in Untersuchung gezogen werden kann. Sollte sich in diesen Körpertheilen kein Gift finden, so ist damit noch nicht bewiesen, dass überhaupt kein solches in den Körper gelangte. Die Resorption namentlich der Alkaloide erfolgt oft sehr schnell. Für einen grösseren Theil derselben ist bereits nachgewiesen, dass sie unzersetzt oder doch nur in lösliche Salze umgewandelt in's Blut übergehen. Man kann in solchem Falle häufig noch hoffen, aus dieser Flüssigkeit das Gift wieder zu gewinnen. Ganz besonders Beachtung verdient das Blut dort, wo das Gift subcutan angewendet worden. Wenn auch nicht für alle Gifte bewiesen worden, dass andere Theile des thierischen Körpers, z. B. Leber, Milz, Niere, Hirn etc. ein besonderes Absorptionsvermögen für sie besitzen, so wird doch eine Untersuchung dieser Theile schon deshalb oft mit derjenigen des Blutes verbunden werden können, weil sie mehr oder minder reich an dieser Flüssigkeit sind. Einzelne Gifte sind in der Leber in reichlicher Menge zu erwarten, und für Strychnin haben unter meiner Leitung angestellte Versuche bewiesen, dass es bei

nicht sogleich tödtlichem Ausgange der Vergiftung, selbst wenn Tage zwischen dieser und dem Tode vergangen waren, dort noch vorhanden ist. Für nicht wenig Alkaloide ist die Möglichkeit einer Abscheidung durch den Harn dargethan. Auch muss diese Flüssigkeit besonders berücksichtigt werden für den Fall, dass ein alkaloidisches Gift nicht durch den Mund oder After in den Körper gelangte, sondern vielmehr durch directe Injection ins Blut, oder durch subcutane Application. In dem Maasse, als namentlich die subcutane Anwendung starkwirkender Arzneimittel an Häufigkeit gewinnt und ihre Kenntniss sich in der Laienwelt verbreitet, wächst auch für den Gerichtschemiker die Aussicht, Fälle zur Untersuchung zu erlangen, in denen Mord oder Selbstmord auf diesem Wege versucht oder ausgeführt wurde.

§. 154. Ueber die Zeitdauer, innerhalb der man hoffen darf, dass ein Alkaloid oder andere hiehergehörige Gifte im faulenden thierischen Körper sich unsersetzt halten, lässt sich ebenfalls wenig Allgemeines aufstellen. Ein Theil zersetzt sich bald, die meisten sind haltbarer als man gewöhnlich glaubt.

§. 155. Die hier zusammengestellten Gifte werden in vielen Fällen nicht im reinen Zustande zu Vergiftungen benutzt, sondern sie gelangen mit dem Pflanzentheile, dessen natürliche Gemengtheile sie ausmachen, in das Object der chemischen Untersuchung. Hier können oft einzelne histiologische Eigenthümlichkeiten (vergl. z. B. über die Haare der Nuces vomicae beim Strychnin, über die Samen der Atropa Belladonna beim Atropin); ferner begleitende Stoffe (Meconsäure für die Opiumalkaloide) neben dem Alkaloide selbst auf die rechte Bahn leiten. Solche begleitenden Bestandtheile sind auch dort theilweise zu berücksichtigen, wo Präparate (Abkochungen, Tincturen, Extracte) aus alkaloidführenden Pflanzentheilen eine Vergiftung verursacht haben.

§. 156. Bei Vergiftungen mit Alkaloiden und verwandten Stoffen kommt es darauf an, das Gift selbst im freien Zustande und in solchem Grade der Reinheit aus dem Untersuchungsobjecte abzuscheiden, dass mit ihm die nöthigen Identitätsreactionen angestellt werden können. Da oft sehr geringe Mengen des Giftes hinreichen, den Tod herbeizuführen, sich manche derselben aber sehr schnell im Körper verbreiten, da es überhaupt schwer ist, sie von begleitenden Stoffen zu befreien und man zu diesem Zwecke ohne Schaden für das Alkaloid sich nicht so gewaltsamer Mittel, wie bei der Abscheidung der meisten Metallgifte bedienen darf, so muss a priori zugestanden werden, dass die Lösung hierhergehöriger Aufgaben für den Chemiker oft mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist.

§. 157. Die Alkaloide und übrigen Gruppenglieder sind theils bei gewöhnlicher Temperatur fest und dann meistens krystallinisch, theils flüssig (Coniin, Nicotin). Ein Unterschied zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloiden ist nicht wohl zulässig, da die Mehrzahl der (bei gewöhnlicher Temperatur festen) Alkaloide, die man früher zu letzteren rechnete, bei höherer Temperatur wenigstens theilweise unverändert subli-

mirt werden können. Viele Alkaloide sind im ungebundenen Zustande in Wasser schwerlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzin, Chloroform etc. mehr oder minder leichtlöslich. Ihre Salze mit den stärkeren Mineralsäuren, auch die mit Weinsäure, Oxalsäure und anderen organischen Säuren sind in Wasser [1]), meist auch in Alkohol löslich; nur wenige Alkaloide sind in saurem Wasser schwerer als in reinem löslich (Berberin). Viele gehen, wenn die wässrige Lösung des sauren Salzes mit Ammoniak oder einer Mineralbasis übersättigt und dadurch das Alkaloid freigemacht wird, bei folgendem Schütteln mit Aether, Amylalkohol, Benzin, kurz mit solchen Flüssigkeiten, die sich mit dem Wasser nicht oder schwer mischen, in diese über (Curarin nicht). Umgekehrt entzieht ein angesäuertes Wasser manchen Lösungen der Alkaloide in Aether, oder dergleichen Flüssigkeiten das Alkaloid vollständig. In letzterem Falle erträgt oft die saure wässrige Lösung desselben auch eine Extraction sonstig begleitender Stoffe durch Schütteln mit Benzin, Amylalkohol etc., ohne dabei eine Einbusse an Alkaloid zu erfahren.

§. 158. Stas hat auf einen Theil dieser Thatsachen eine Abscheidungsmethode für Alkaloide basirt, die in Folgendem besteht:

I. Methode von Stas [2]). Die zu untersuchenden Objecte (wenn nöthig zerschnitten) werden mit dem doppelten Volum starken Weingeistes (etwa 90^0 Tr.) und etwas Weinsäure oder (nicht so vortheilhaft) Oxalsäure versetzt (für gewöhnlich etwa auf 100 CC. 0,5 Gramm — immer aber so viel, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt), dann wird bei 70—75^0 C. längere Zeit digerirt, später der alkoholische Auszug warm abgepresst und, nachdem er erkaltet, filtrirt. Der Rückstand wird in gleicher Weise noch 1—2mal extrahirt. Die filtrirten Auszüge werden dann bei etwa 35^0 C. eingedampft, bis der grösste Theil des Alkohols (in tubulirter Retorte, durch die man mit Hülfe eines Aspirators einen trocknen Luftstrom leitet), verdunstet ist. Nach einigem Stehen in der Kälte werden, falls sich Fette und dergleichen abgeschieden haben sollten, diese mittelst eines durch Wasser benetzten Filters abfiltrirt. Sehr passend lässt Otto [3]) dieses saure Filtrat bereits mit Aether schütteln, und später den mit gewissen fremden Stoffen beladenen Aether wieder abtrennen. Man erreicht hiedurch, dass viele Stoffe, die sonst in die Aetherlösung des Alkaloides übergehen würden, fortgeschafft werden, hat aber auch zu berücksichtigen, dass so einzelne hiehergehörige Stoffe schon entzogen werden, z. B. Colchicin, Digitalin. Das Filtrat wird nun wo möglich im Vacuum über Schwefelsäure fast zur Trockne verdunstet (vortheilhaft unter Zusatz von Glaspulver um Zusammenballen zu vermeiden).

Der Rückstand wird in absolutem Alkohol vertheilt und nachdem etwa 24 Stunden in der Kälte macerirt worden, filtrirt. Das Filtrat wird aufs Neue

[1]) Die meisten Salze der Alkaloide sind in wässriger Lösung diffusionsfähig. Dass man mittelst der Dialyse manche Alkaloide isoliren kann, ist bereits bei Besprechung der Vorproben erwähnt.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 84, p. 379. — Ich gebe die Methode sogleich mit einigen Modificationen, wie diese namentlich von Otto in Vorschlag gebracht sind.

[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 100, p. 44. Vergl. auch „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte“, ferner Scholtz in Pharm. Zeitschr. f. Russl., Bd. 5, p. 339.

bei der oben erwähnten Temperatur verdunstet. Der nun zurückbleibende Theil wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit saurem kohlensaurem Natron oder Kali versetzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und die Flüssigkeit alkalische Reaction angenommen hat, darauf sogleich [1]) mit seinem 4fachen Volum reinen Aethers anhaltend geschüttelt, ein Theil des durch Absetzen geklärten Aethers wird schnell abgehoben (filtrirt, jedoch so, dass Nichts von der wässrigen Flüssigkeit dabei ist), auf einem Glasschälchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. War überhaupt ein Alkaloid vorhanden, so wird davon ein Theil auf dem Glasschälchen zurückbleiben. Aus der Beschaffenheit des Rückstandes, ob flüssig oder fest (und dann amorph oder krystallinisch), ob geruchlos oder mit Geruch ausgestattet (Coniin, Nicotin) kann man schon a priori einige Schlüsse auf die Natur des zu erwartenden Giftes thun.

Bleibt nach Verdunsten des Aethers eine ölige Flüssigkeit mit dem stechenden Geruch einer leicht flüchtigen organischen Base, so verfährt man folgendermaassen: Zu dem Inhalt des Gefässes, aus dem man die Aetherlösung genommen, setzt man 1—2 CC. starke Natron- oder Kalilauge, schüttelt anhaltend, lässt den Aether absetzen, hebt denselben ab, ersetzt ihn 3—4mal durch neue Portionen reinen Aethers und verfährt in gleicher Weise. Die vereinigten Aetherlösungen schüttelt man längere Zeit mit einigen CC. verdünnter reiner Schwefelsäure. Das Alkaloid geht dadurch (bis auf kleine Mengen Coniin) in die wässrige Säure über, die man vom übergelagerten Aether befreiet. In letzterem ist ein grosser Theil der sonstigen Verunreinigungen zurückgeblieben. Die saure wässrige Lösung wird mit concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht, sogleich mit reinem Aether geschüttelt, die Aetherlösung des Alkaloides abgehoben und bei niedriger Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen. Letztere liefert das Alkaloid bei vorsichtiger Ausführung des Versuches meistens so rein, dass man die weiteren Reactionen damit vornehmen kann. Coniin, Nicotin, Spartein, Mercurialin könnten anwesend sein, aber auch flüchtige Amide, das Anilin und die mit ihm im Steinkohlentheer gemeinschaftlich vorkommenden Basen Picolin, Lutidin, Collidin etc. müssten so isolirt werden. Bleibt beim Verdunsten der obenerwähnten Aetherlösung ein fester Rückstand, der auf ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Alkaloid schliessen lässt, so wird ebenfalls mit Natron- oder Kalilauge versetzt und mit neuen Mengen Aether behandelt, der Aether sogleich verdunstet. Der hier bleibende, meist milchigte und alkalisch reagirende Rückstand wird mit einigen Tropfen Alkohol gemischt und dieser wiederum der freiwilligen Verdunstung überlassen, um wo möglich das Alkaloid krystallinisch zu gewinnen. Sollte dies wegen beigemengter fremder Stoffe nicht möglich sein, so löst man noch einmal in wenig sehr stark verdünnter Schwefelsäure, decantirt die wässrige Flüssigkeit von dem fettigen, an den Glaswänden haftenden, unlöslichen Reste, verdunstet über Schwefelsäure, neutralisirt die abgegossene wässrige Flüssigkeit mit reinem kohlensaurem Kali, verdunstet den grösseren Theil der wässrigen Flüssigkeit im Vacuum und nimmt die Base in absoluten Alkohol auf. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten das Alkaloid meist so rein, dass man es weiter untersuchen kann.

Diese Methode gestattet in der That, eine nicht unbedeutende Anzahl von Alkaloiden aus Gemengen mit anderen Stoffen zu isoliren, so dass man sie an ihren charakteristischen Eigenschaften erkennen kann, oder

---

[1]) Weil sonst z. B. das Morphin krystallinisch und in diesem Zustande in Aether unlöslich wird. Da auch aus der Aetherlösung des amorphen Morphiums bald der grössere Theil des Alkaloides in krystallinischer Form ausgeschieden wird, so muss diese Lösung schnell weiter verarbeitet werden.

doch wenigstens durch Gruppenreactionen darzuthun vermag, dass es Alkaloide sind. Wenn der Methode hie und da noch Mängel anhaften, so bestehen diese namentlich darin, dass das Verhalten der einzelnen hieher gehörigen Gifte gegen Lösungsmittel kein Gleiches ist. Nicht alle weinsauren oder oxalsauren Salze der Alkaloide brauchen in Weingeist löslich zu sein (oxalsaures Brucin), nicht alle Alkaloide sind gleich löslich in Aether, ja ein und dasselbe Alkaloid kann je nachdem es amorph oder krystallinisch vorliegt, in Aether löslich oder unlöslich sein. Es sahen sich hiedurch einzelne Chemiker veranlasst, indem sie im Ganzen der Methode folgten, dennoch den Aether durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. So wählte Pöllnitz für die Abscheidung des Morphins Essigäther. Valser hat diese Flüssigkeit auch für die Untersuchung auf manche andere Alkaloide empfohlen. Pettenkofer, Rodgers und Girdwood, Prollius u. A. ersetzten den Aether durch Chloroform. Ich habe bereits 1864 nachgewiesen, dass das Strychnin leicht in Benzin überwandert und habe später auch für eine grössere Anzahl von Alkaloiden die Möglichkeit einer Abscheidung durch diese Flüssigkeit dargethan. Jedenfalls aber muss man zugestehen, dass bis diesen Augenblick noch keine Flüssigkeit gefunden wurde, die für Abscheidung aller wichtigeren Pflanzenbasen gleich gut geeignet wäre[1]).

---

[1]) Rodgers und Girdwood (Pharmaceutical Journal and Trans. V. XVI, p. 497) lassen, um das Strychnin aus Gemengen abzuscheiden, folgende Methode anwenden, die auch für einige andere Alkaloide gute Resultate geben soll. Man soll das Object mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) ausziehen, den Auszug filtriren und im Wasserbade verdunsten, den hier bleibenden Rest mit Weingeist ausziehen, die filtrirte Tinctur wiederum zur Trockne bringen. Der zuletzt gewonnene Rückstand soll in Wasser gelöst, filtrirt, mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt und mit 10 CC. Chloroform längere Zeit geschüttelt werden. Das abgehobene Chloroform hinterlässt, verdunstet, einen Rückstand, den man (um organische Substanzen zu verkohlen) einige Stunden mit concentriter Schwefelsäure macerirt, dann mit Wasser auszieht und filtrirt. Das Filtrat soll, nachdem es mit Ammoniak wiederum alkalisch gemacht worden, von Neuem mit Chloroform (2—3 CC.) geschüttelt, das Letztere abgehoben und die Verkohlung mit Schwefelsäure so lange wiederholt werden, bis schliesslich der Rückstand mit Schwefelsäure nicht mehr gefärbt wird. Die Verfasser wollen so noch ein 2000stel Gran Strychnin nachgewiesen haben. Was mich gegen diese Methode einnimmt, ist einmal das Verdunsten der salzsauren Flüssigkeit, dann aber namentlich die Anwendung der concentrirten Schwefelsäure zur Entfernung fremder Stoffe. Mag auch allenfalls, was mir indessen noch nicht bewiesen zu sein scheint, das Strychnin der allmählig concentrirter werdenden Salzsäure und der concentrirten Schwefelsäure völlig widerstehen, so ist es doch immer nicht vortheilhaft sich eines Verfahrens zu bedienen, welches manche andere Alkaloide, die neben Strychnin oder statt des erwarteten Strychnins anwesend sein können, vernichten muss.

Besser ist das Verfahren, welches Prollius (vergl. Chem. Centralbl. Jahrg. 1857, p. 231) empfohlen hat. Derselbe lässt die Objecte mit Weingeist und etwas Weinsäure ausziehen, verdunstet die filtrirte Tinctur bei gelinder Wärme, bis eine wässrige Flüssigkeit hinterblieben ist. Letztere wird filtrirt, mit Ammoniak übersättigt, mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das abgenommene Chloroform soll mit 3 Theilen Alkohol gemischt, das Gemisch verdunstet werden.

Auch der Uebergang aus der alkalischen wässrigen Lösung in die ätherische, oder umgekehrt aus der ätherischen in die (saure) wässrige erfolgt, wenn die unveränderte Methode von Stas angewendet wird, nicht bei allen Alkaloiden leicht und vollständig (Morphin — Coniin.) Trotzdem werden wir im Verlaufe dieses Abschnittes sehen, dass das Princip, auf welches sich diese Abscheidungsmethode gründet, vorläufig als das beste bezeichnet werden kann, welches bekannt geworden. Nur in den Einzelheiten der Ausführung sind Modificationen in dem bereits angedeuteten Sinne nöthig.

Schroeders [1]) hat das Stas'sche Verfahren so gekürzt, dass er direct das Object mit kohlensaurem Natron alkalisch machte und wiederholt mit Aether schüttelte (wobei übrigens, wenn das Object nicht homogen und dünn flüssig ist, schwierig eine befriedigende Trennung der Aether- und Wasserschicht erzielt werden dürfte). Aus dem abgegossenen Aether führt er das Alkaloid in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser über und aus diesem nach dem Sättigen mit Soda in neuen Aether. Wenn der Verfasser aus dem Mageninhalte einer Person, die $1/2$ Unze pulv. nucum vomic. verschluckt hatte, solchergestalt Strychnin und Brucin abgeschieden hat, so ist das noch kein Beweis, dass die Methode sehr genau sei.

II. Methode von Erdmann und Uslar [2]). Auch diese Methode kann nicht Anspruch auf den Namen einer solchen machen, die alle alkaloidischen Gifte gleich leicht und gleich vollständig liefert. Erdmann und Uslar lassen das Untersuchungsobject, nachdem es zerkleinert und mit Wasser zu dünnem Brei angerieben worden, mit Salzsäure ansäuern (Palm nimmt Phosphorsäure [3]),

---

Husemann empfiehlt nach dem Vorgange Rabourdin's zur Abscheidung der alkaloidischen Gifte folgende Methode. Das Object wird mit säurehaltigem Wasser extrahirt, der Auszug nach einiger Zeit filtrirt. Wird die Filtration durch schleimige organische Substanzen erschwert, so werden diese zuvor durch Zusatz von reichlichen Mengen Alkohols präcipitirt. Das Filtrat wird im Wasserbade auf ein möglichst kleines Volum verdunstet, jedoch so, dass es noch genügend dünnflüssig bleibt, um eventuell noch einmal filtrirt werden zu können. Sodann wird mit Kali- oder Natronlauge übersättigt, wenn dabei ein Niederschlag entstanden, dieser schnell abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter aufbewahrt, das Filtrat mit Chloroform (auf ein Pfd. cc. 15—20 Gramm oder $1/2$—$2/3$ Unze) anhaltend geschüttelt. Das sich nach einigen Stunden klar absetzende Chloroform wird gesammelt, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur verdunstet, der Rückstand weiter auf Alkaloide untersucht. Das nach dem Sättigen mit Alkali Abgeschiedene, wird später ebenfalls mit Chloroform von beigemengten Alkaloiden befreit. Gray und Lymann dialysiren zuerst und säuern mit Essigsäure an, folgen dann aber dieser Methode.

Thomas (Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 1, p. 517) lässt das Untersuchungsobject gleichfalls mit verdünnter Essigsäure ansäuern (um auch die gerbsauren Verbindungen zu lösen), einige Stunden bei gelinder Wärme digeriren, dann coliren und auspressen. Die so gewonnene Flüssigkeit wird filtrirt, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt. Er hat hiebei namentlich eine Trennung von Strychnin und Morphin im Auge, von denen ersteres in Chloroform übergehen soll, letzteres zum Theil nicht. Andere Meth. sind z. B. von Selmi N. Rep. f. Pharm. Bd. 23, p. 247 empfohlen.

[1]) Dingler's Polyt. Journal, Bd. 143, p. 318.

[2]) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 120, p. 121 u. 360.

[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 1, p. 4.

ich ziehe Schwefelsäure vor), 1—2 Stunden bei 60—80° C. digeriren, dann coliren und den Rückstand noch einmal mit saurem Wasser in der Wärme extrahiren. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden mit Ammoniakflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und (unter Zufügung von etwas reinem Quarzsand) zur Trockne verdunstet [1]). Den Rückstand lassen Erdmann und Uslar pulvern und mit Amylalkohol wiederholt auskochen. Die heiss filtrirten Alkoholauszüge werden in einem cylindrischen Gefässe mit heissem salzsäurehaltigem Wasser (10 — 12 faches Volum) stark durchgeschüttelt und so das Alkaloid in dieses übergeführt. Die saure wässrige Flüssigkeit wird wiederholt mit neuen Mengen Amylalkohol geschüttelt, um ihr möglichst alles darin Lösliche (Fett etc.) zu entziehen, wenn nöthig concentrirt, endlich durch Ammoniak neutralisirt und mit warmem Amylalkohol wiederholt stark geschüttelt. Nach geschehener Sonderung beider Flüssigkeiten wird die obere abgehoben, die wässrige noch einmal mit warmem Amylalkohol ausgezogen, beide Amylalkoholauszüge werden gemengt und verdunstet [2]). Der Rückstand enthält mitunter das Alkaloid schon so rein, dass man es zu den nöthigen Reactionen verwerthen kann. Sollte es noch nicht genügend rein sein, so löst man noch einmal in verdünnter Salzsäure, schüttelt mit Amylalkohol, hebt diesen wieder ab, sättigt die wässrige Lösung mit Ammoniak und nimmt das gereinigte Alkaloid in neuen Amylalkohol auf, der dann später verdunstet wird.

Nicht alle Alkaloide gehen gleich leicht in den Amylalkohol über, und andererseits giebt Amylalkohol dieselben auch nicht gleich leicht an saures Wasser ab (siehe später). Endlich ist darauf hinzuweisen, dass viel fremde Stoffe vom Amylalkohol aufgenommen werden und dass seine Dämpfe heftig auf die Respirationsorgane des damit Arbeitenden einwirken. Deshalb erscheint es mir wünschenswerth, den Gebrauch dieser Flüssigkeit, da er sich vorläufig nicht ganz vermeiden lässt, doch auf das möglichste Minimum zu beschränken. Bei der Untersuchung von Harn ist zu bedenken, dass auch Harnstoff in den Amylalkohol überwandert.

III. Für die Nachweisung des Strychnins und Brucins habe ich [3]) eine Abscheidungsmethode empfohlen, welche ich später [4]) auch für andere Alkaloide und manche Nichtalkaloide brauchbar fand.

Die zu untersuchenden Objecte werden, wenn nöthig, fein verkleinert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser (so dass in dem Gemenge deutlich saure Reaction obwaltet) versetzt. Auf je 100 CC. Speisebrei, den man mit soviel destillirtem Wasser verdünnt hat, dass er später colirt werden kann, nimmt man höchstens 5—10 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Man digerirt bei 50° C. einige Stunden lang, colirt, behandelt den Rück-

---

[1]) Letzteres vermeide ich in Hinblick auf flüchtige Alkaloide und weil ich es meistens für überflüssig halte. Die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit erwärme ich kurze Zeit (bis auf etwa 50° C.), überzeuge mich dann, dass noch alkalische Reaction in der Flüssigkeit vorhanden und schüttle direct mit Amylalkohol.

[2]) Wobei nicht allein Coniin und Nicotin, sondern z. B. auch Atropin verloren werden kann, auch ein Theil der Alkaloide (Atropin) schon Zersetzungen erfährt.

[3]) Архивъ судебной мед. Jahrg. 1.

[4]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. V, p. 85 und VI, p. 663. Beitr. zur gerichtl. Chemie, p. 282.

stand noch einmal mit 100 CC. Wasser bei 50° C., colirt auch diesen Auszug nach einigen Stunden, mischt beide Colaturen und verdunstet nun im Wasserbade bis fast zur Consistenz eines dünnen Syrup, vermeidet aber, dass die Flüssigkeit weiter concentrirt werde, oder gar vollständig zur Trockne gelange. Der Rückstand wird in eine Flasche gebracht, mit seinem 3—4fachen Volum Alkohol von 90—95 % Tr. gemischt. Man macerirt 24 Stunden und filtrirt dann die abgeschiedenen fremden Stoffe ab. Das Filtrat wird der Destillation unterworfen bis der Alkohol übergegangen ist. Die wässrige Flüssigkeit wird auf ca. 50 CC. verdünnt[1]), sie wird mit 20—30 CC. reinen Benzin versetzt, anhaltend geschüttelt, später das Benzin abgehoben und die Operation mit einer neuen Menge von Benzin wiederholt. Nachdem auch das zweite Benzinquantum[2]) abgehoben worden, wird die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht, auf 40—50° C. erwärmt und dann das freigewordene Alkaloid durch anhaltendes Schütteln mit 20—30 C. Benzin in dieses übergeführt. Nachdem die erste Menge des Benzins abgehoben, wird das Schütteln mit einer zweiten gleich grossen Menge wiederholt, beide Benzinlösungen gemischt[3]). Meistens werden letztere farblos sein und das Alkaloid schon so rein enthalten, dass man, nachdem man mit destillirtem Wasser gewaschen und dieses wieder entfernt, sie durch Eintauchen in warmes Wasser geklärt und dann filtrirt hat, nur zu verdunsten braucht, um einen Rückstand zu erzielen, der direct auf das Alkaloid geprüft werden kann. Besser ist es indessen zu verdunsten, den Rückstand wieder in säurehaltigem Wasser zu lösen, dann die wässrige Lösung mit Ammoniak zu übersättigen, durch Schütteln wiederum eine Benzinlösung des Alkaloides darzustellen und diese, nachdem sie mit reinem Wasser gewaschen und filtrirt worden, zu verdunsten. Hat man alle wässrige Flüssigkeit entfernt, so kann man in den meisten Fällen das Alkaloid farblos und so rein erwarten, dass man mit demselben alle Identitätsreactionen anstellen kann. Es ist vortheilhaft, die Benzinlösung auf verschiedene Uhrgläser zu vertheilen und auf diesen bei etwa 40° C. zu verdunsten[4]).

---

[1]) Ein kleiner Rückhalt von Alkohol in dieser schadet nicht allein nichts, sondern begünstigt im Gegentheil ein schnelles Absetzen des später zugefügten Benzins etc. Jedenfalls darf nie bis zur Trockne abdestillirt werden.

[2]) Beide Benzinportionen werden zurückgestellt. Wäre Cantharidin vorhanden, so müsste dies in sie übergegangen sein und beim Verdunsten der Lösung in einem Zustande zurückbleiben, dass man direct Versuche anstellen kann, ob dieser Rückstand blasenziehende Wirkung besitzt. Ebenso müssten Caffein, Piperin, Cubebin, Digitalin und andere Stoffe in ihm sich vorfinden, falls sie anwesend waren.

[3]) Die durch Abheben getrennte wässrige Flüssigkeit wird ebenfalls zurückgestellt, um später weiter untersucht zu werden.

[4]) Verdunstet man bei zu niederer Temperatur, so dass der Process sehr langsam verläuft, so wird leicht etwas Benzin oxydirt zu nicht oder schwerflüchtiger Substanz, die hie und da die Reactionen kleinster Mengen des Alkaloides undeutlich erscheinen lassen könnte.

Ausser für Strychnin und Brucin kann ich diese Methode auch noch für die Untersuchung auf Chinin, Conchinin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Aconitin, Veratrin, Delphinin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Nicotin, Coniin, wenigstens bedingungsweise, empfehlen.

Morphin und Solanin gehen kaum spurweise in Benzin über, werden dagegen erhalten, wenn man aus der alkalischen wässrigen Lösung statt mit Benzin mit Amylalkohol ausschüttelt. Ausserdem würden, wo gleich statt des Benzins Amylalkohol angewendet würde, die früher genannten Alkaloide in diesen übergehen, doch müsste bei manchen die Reinigung des sauren wässrigen Auszuges unterbleiben, da einzelne von ihnen (Veratrin, Narkotin) schon aus saurer wässriger Lösung theilweise in den Amylalkohol überwandern. Für letztere ist natürlich auch die unveränderte Erdmann-Uslar'sche Methode nur dann brauchbar, wenn man keinen Anspruch darauf macht, alles vorhandene Alkaloid zu gewinnen. Uebrigens sind Amylalkohol und Chloroform diejenigen Flüssigkeiten, welche am reichlichsten färbende Verunreinigungen aufnehmen (auch Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure gehen in Amylalkohol über), und die deshalb überall dort zur Reinigung einer sauren wässrigen Alkaloidlösung benutzt werden können, wo man nur solche Alkaloide zu erwarten hat, die, wie Morphin, Strychnin etc., der sauren wässrigen Lösung durch sie nicht entzogen werden.

Caffein, Colchicin, Piperin, Delphinin lassen sich schon aus sauren wässrigen Lösungen theils vollständig, theils partiell durch Benzin ausschütteln, sie müssen sich also schon in den bei der Reinigung der sauren wässrigen Lösung erlangten Benzinauszügen finden. In diese gehen auch kleine Mengen von Physostigmin und Veratrin über, alle diese Alkaloide aber auch aus der alkalischen Lösung in Benzin.

Theobromin wandert aus saurer wässriger Lösung zwar nicht in Benzin, wohl aber in Amylalkohol über. Auch Colchicin, Piperin, Veratrin, Delphinin, Caffein, Narkotin und Spuren von Brucin gehen aus saurer wässriger Lösung in warmen Amylalkohol.

Berberin mengt sich leicht allen möglichen Auszügen (Benzin und Amylalkoholauszügen aus saurer und alkalischer Lösung) bei, bleibt aber auch theilweise in der wässrigen Flüssigkeit zurück.

Narcein geht nicht aus saurer oder alkalischer Lösung in Benzin über, aber theilweise (schwer vollständig) aus alkalischer Lösung in Amylalkohol und in Chloroform.

Curarin bleibt sowohl bei Behandlung der sauren als der alkalischen Lösung, sei es mit Benzin, Amylalkohol, oder Chloroform fast vollständig in wässriger Lösung.

Die bezeichneten Verschiedenheiten gestatten, dort, wo mehrere Alkaloide gemeinschaftlich vorhanden sind, dieselben zu sondern. Sie können die Grundlage für die Aufstellung eines Ganges abgeben, der die Erken-

nung der einzelnen Alkaloide, wo sie allein sind, erleichtert und, wo mehrere gemeinschaftlich vorhanden sind, eine Trennung möglich macht.

Der letztbezeichnete Umstand hat mich diese Methode erweitern lassen, zunächst insofern, als ich ausser dem Benzin und Amylalkohol auch noch andere Lösungsmittel, wie Petroleumäther und Chloroform anzuwenden versuchte, sodann aber auch, als ich auf weitere Hülfsmittel sann, die Gruppen von Alkaloiden, deren Glieder auf gleiche Weise abscheidbar sind, in kleinere Abtheilungen zu zerlegen.

Ersetzt man bei der oben besprochenen Methode das Benzin durch warmen Petroleumäther, so entzieht derselbe der (schwefel)sauren wässrigen Lösung ausser Piperin keins der genannten Alkaloide (auch nicht Caffein).

Aus der alkalisch gemachten wässrigen Lösung wandern bei 50 bis 60° C. in Petroleumäther über: Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin, Veratrin, Papaverin, Coniin, Nicotin, Lobeliin und andere flüchtige Amide und Alkaloide, sowie geringe Spuren von Cinchonin, Berberin, Aconitin, Narkotin, Delphinin. Von den Alkaloiden, die (nicht aus saurer, wohl aber) aus alkalischer Lösung durch Benzin ausgeschüttelt werden können, sind demnach mittelst Petroleumäther nicht gut zu isoliren: Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Narkotin, Kodein, Thebain und selbst bei manchen der erstgenannten wird es schwer, sie vollständig durch Petroleumäther zu gewinnen.

Chloroform entzieht der (schwefel)sauren wässrigen Lösung allmählig Caffein, Theobromin, Colchicin, Delphinin (dieses nicht oder doch schwer vollständig), Thebain, Piperin, Papaverin, Narkotin, und zwar alle als freie Alkaloide, nicht als Sulfate. Auch Spuren von Kodein, Narcein, Veratrin, Physostigmin, Aconitin, Cinchonin (theilweise vielleicht nur Verunreinigungen dieser) — und Berberin lassen sich aus saurer Lösung in Chloroform überführen. Aus alkalisch gemachter Lösung nimmt Chloroform ausser den schon aus saurer Lösung übergehenden auf: Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Aconitin, Veratrin, Morphin (sehr langsam und unvollständig), Kodein, Thebain (langsam), Coniin, Nicotin, und kleine Mengen von Berberin und Narcein[1]).

Auch manche stickstofffreien organischen Verbindungen, die als Gifte oder Bestandtheile von Heil- oder Genussmitteln uns interessiren, werden durch Ausschütteln gewonnen. So lassen sich z. B. durch Petroleumäther einer sauren wässrigen Lösung entziehen: Capsicin. Durch Benzin werden aus derselben namentlich fortgenommen: Cube-

---

[1]) Das bestätigte 1872 (Ber. d. Acad. d. Wissensch. in Wien, p. 126) auch Nowak. Sollte ihm völlig unbekannt gewesen sein, dass ich hierüber bereits vor 8 Jahren Mittheilungen gemacht habe und ist es Zufall, dass er die Alkaloide fast genau in derjenigen Reihenfolge, wie ich sie im spec. Theile abhandle, aufzählt?

bin, Digitalin, Cantharidin, Colocynthin, Elaterin, Caryophyllin, Absinthiin, Menyanthin, Aloëtin, Quassin, Cascarillin, Ericolin, Gratiolin, Populin, Santonin u. A. Chloroform nimmt ausser den genannten aus derselben auf: Pikrotoxin, Syringin, Saponin (Githagin), Senegin, Smilacin. Das Salicin endlich kann durch Amylalkohol aus saurer oder alkalischer Lösung ausgezogen werden.

Im Allgemeinen werden diese nicht alkaloidischen Stoffe leichter oder mindestens ebensoleicht aus saurer Lösung ausgeschüttelt als die Alkaloide, was für ihre Unterscheidung und Trennung von diesem verwerthet werden kann.

Bevor ich dazu übergehe, diese Erfahrungen zur Aufstellung eines Ganges für die Ermittelung von Giften zu verwerthen, ist es nöthig, einzelne Reactionen vorzuführen, zunächst solche, durch welche die Alkaloidnatur eines Stoffes bewiesen werden kann und durch welche man einzelne der hier zu besprechenden Gifte zu erkennen vermag. Wir werden hiebei Gelegenheit haben, noch einige andere Abscheidungsmethoden und auch einige Reactionen nicht alkaloidischer Körper aus dieser Abtheilung zu besprechen.

§. 159. Bereits oben wurde gesagt, dass die meisten hiehergehörigen Körper Stickstoff als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Der gebundene Stickstoff könnte dadurch nachgewiesen werden, dass man eine kleine Probe des (trocknen) Stoffes mit Natrium erhitzt, die rückständige Masse vorsichtig mit Wasser auszieht, den Auszug mit einigen Tropfen einer Eisenoxyduloxydlösung (gelb gewordene Lösung von Eisenvitriol etc.) versetzt und mit Salzsäure ansäuert. Der Stickstoff geht hier beim Glühen mit Natrium in Cyannatrium über und aus diesem entsteht unter den angegebenen Bedingungen ein Niederschlag von Berlinerblau. Für die meisten Fälle ist ein solcher Versuch indessen nicht zu empfehlen, da einerseits durch denselben ein Theil des oft so kostbaren Materials verbraucht würde, andrerseits aber auch alle anderen organischen Verbindungen, die Stickstoff enthalten, gleiche Reaction geben.

Auch der Nachweis, dass ein solcher Stoff basischen Charakter besitzt, genügt hier nicht, da einerseits auch nicht giftige, selbst stickstofffreie organische Verbindungen (Aethylenoxyd) diesen theilen, andrerseits einige hier zu besprechende Verbindungen, wie schon gesagt, wenig oder keine Basicität besitzen (Colchicin).

Es sind eine Anzahl von Reagentien bekannt, die auf eine grössere oder geringere Reihe von Alkaloiden in einer Weise einwirken, dass dadurch die alkaloidische Natur des fraglichen Stoffes dargethan werden kann. Ich will die wichtigeren derselben hier vorführen.

1) **Phosphormolybdänsäure.** Es war de Vry, der zuerst auf dieses Reagens aufmerksam machte, später hat namentlich Sonnenschein [1]) seine Brauchbarkeit durch Versuche dargethan. Das Reagens wird am besten in Form einer sauren

---

[1]) Ueber ein neues Reagens auf Alkaloide — Berlin 1857 — Ernst Kühne. Auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 104, p. 45.

Lösung des Natronsalzes [1]) angewendet. Die Reaction beruht auf ähnlicher Ursache wie diejenige der Phosphormolybdänsäure auf Ammoniaksalze. Die Prüfung auf Alkaloide wird so ausgeführt, dass man die Lösung des fraglichen Stoffes in verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure mit einigen Tropfen der Reagenslösung versetzt. Sonnenschein beobachtete die Fällbarkeit von Morphin, Narkotin, Chinin, Cinchonin, Kodein, Strychnin, Brucin, Veratrin, Jervin, Aconitin, Emetin, Caffein, Theobromin, Solanin, Colchicin, Delphinin, Berberin, Atropin (Daturin), Coniin, Nicotin, Piperin. Die Niederschläge entstehen nach kurzer Zeit, sind amorph, meist gelblich gefärbt, der von Narkotin, Kodein, Piperin etwas mehr braungelb, der von Brucin ockergelb, von Solanin citrongelb, von Chinin, Cinchonin, Strychnin weissgelb, von Delphinin graugelb, von Berberin schmutziggelb. Ein Theil derselben (Strychnin, Morphin etc.) kann später noch zu Farbenreactionen verwendet werden (Struve). Die Niederschläge einzelner Alkaloide werden im Laufe der Zeit (wenn sie innerhalb der Flüssigkeit verbleiben, aus welcher sie präcipitirt wurden) grünlich oder bläulich, was von einer Reduction der Molybdänsäure abhängig ist, die auf Kosten des Alkaloides oder begleitender Körper vor sich geht. Einzelne Alkaloidniederschläge färben sich mit Ammoniakflüssigkeit blau (Berberin, Bebeerin, Coniin, Aconitin) oder grün (Brucin, Kodein), indem sie sich lösen. Die Lösung wird beim Erwärmen theils farblos (Aconitin etc.), theils braun (Brucin) oder orangeroth (Kodein) gefärbt. Der Niederschlag des Chinoidin färbt sich mit Aetzkaliflüssigkeit berlinerblau [2]). Alkohol, Aether, verdünnte Mineralsäuren (ausser Phosphorsäure) lösen die Niederschläge in der Kälte nicht, concentrirte Salzsäure, heisse Salpetersäure und Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure lösen. Auch die kaustischen Alkalien, die Carbonate, Borate, Phosphate der Alkalien lösen. Aetzkalk, Aetzbaryt, Blei- und Silberoxyd zersetzen, indem sie das Alkaloid frei machen. Bei Strychninlösungen tritt der Niederschlag noch bei 0,000071 Gramm in 1 CC. Flüssigkeit ein. Auch viele andere Derivate des Ammoniaks, z. B. Anilin, Chinolin, Sinamin, die Aethyl-, Methyl-, Amylamine etc. geben ähnliche Niederschläge. Von nichtalkaloidischen Giften werden namentlich Digitalin und Helleborein gefällt. Der Niederschlag des ersteren, mit der Flüssigkeit erwärmt, löst sich mit intensiv grüner Farbe; diese Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak tiefblau. Trapp sah die Reaction noch bei 0,0006 Gran eintreten. Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Asparagin werden nicht präcipitirt. Wenn man empfohlen hat, aus wässrigen Flüssigkeiten, in denen das Alkaloid mit anderen organischen und unorganischen Stoffen gemengt ist, dasselbe mittelst Phosphormolybdänsäure zu präcipitiren, dann aus dem Niederschlage mittelst Aetzbaryt frei zu machen und durch Alkohol in Lösung zu bringen [3]), so möchte ich davor warnen, diese Methode als allgemein brauchbar anzusehen. Es steht dem namentlich der Umstand entgegen, dass der Niederschlag mancher Pflanzenbase nicht beständig genug ist, um nicht über kurz oder lang secundäre Zersetzungen erfahren zu können, die ausser der Molybdänsäure auch das Alkaloid ergreifen.

2) **Metawolframsäure,** frei oder in Form des Natronsalzes oder endlich als phosphorwolframsaures Natron [4]) anzuwenden, ist zuerst von Scheibler [5]) empfohlen;

---

[1]) Molybdänsaures Ammoniak in saurer Lösung zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natron gebracht, der nach etwa 24 Stunden entstandene gelbe Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und in Sodalösung aufgenommen, letztere Lösung verdunstet und der Rückstand so lange erhitzt, als noch Ammoniak entweicht. Das erkaltete Residuum wird in Wasser gelöst, mit so viel Salpetersäure versetzt, dass der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder verschwindet.

[2]) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 1, p. 49.

[3]) Mayer, Oestr. Zeitschr. f. Pharm., Bd. 2, p. 232.

[4]) Man kann eine Lösung von gewöhnlichem wolframsaurem Natron mit etwas wässriger Phosphorsäure versetzen.

[5]) Arch. f. Pharm., Bd. 59, p. 182 u. Erdm. Journ. f. pr. Chem., Bd. 80, p. 211.

sie giebt ähnliche Niederschläge als die vorige Verbindung. Im Ganzen sind die Niederschläge weniger beständig als die der Phosphormolybdänsäure, einzelne auch minder schwerlöslich, so dass nur bei wenigen Vortheile vor derselben nachweisbar sind. Ueber die Genauigkeit der Reaction theilt Scheibler mit, dass bei ihr noch 0,000003 Gran Strychnin sich durch eintretende Opalescenz, 0,0000015 Gran als abfiltrirbare Flocken zeigen.

3) **Phosphorantimonsäure** von Schulze empfohlen [1]). Das Alkaloid wird in einer mit Hülfe von etwas Schwefelsäure bereiteten wässrigen Lösung angewendet. Die Niederschläge sind amorph, meist weiss. Derjenige des Brucins wird beim Erwärmen roth und löst sich bei längerem Erhitzen mit weinrother Farbe. Wird das Erhitzen lange fortgesetzt, so schwindet allmählig die rothe Farbe wieder und es entsteht ein weisslicher Niederschlag. Noch bei 10000-facher Verdünnung tritt die Reaction ein. Der Niederschlag ist bei folgenden Alkaloiden beobachtet und tritt bei den beigefügten Verdünnungen noch ein: Strychnin in 5000 Wasser giebt weissliche Flocken, in 25000 geringe Trübung. Chinin in 1000 Wasser weissliche Flocken, in 5000 opalisirende Flüssigkeit. Cinchonin 1 : 1000 blauweisse Flocken, 1 : 5000 Opalescenz. Caffein in 1000 Wasser keine Reaction. Theobromin 1 : 1000 geringe Trübung. Piperin bei ziemlich starker Verdünnung gelbe Trübung. Atropin in 1000 Wasser giebt weissen Niederschlag, beim Erhitzen sich anfangs lösend, dann in reichlichem Maasse sich wieder abscheidend. Auch bei 5000maliger Verdünnung ist die Reaction noch deutlich wahrnehmbar. Aconitin in 1000 Wasser giebt weissen Niederschlag, in 2500 schwache Opalescenz. Veratrin 1 : 1000 schmutzigweisse Flocken, 1 : 5000 Opalescenz. Morphin 1 : 1000 keine Reaction. Narkotin 1 : 1000 gelbweisse Flocken, 1 : 2500 geringe Trübung. Kodein 1 : 1000 schmutzigweisse Trübung. Nicotin 1 : 250 schwache Trübung. Coniin 1 : 250 schwache Opalescenz. Digitalin in 1000 Wasser giebt geringe Trübung, beim Kochen zuerst verschwindend, dann wieder und zwar reichlicher entstehend. Im Ganzen ist die Empfindlichkeit dieses Reagens geringer als die der Phosphormolybdänsäure. Nur beim Atropin übertrifft die Antimonphosphorsäure letztere.

4) **Kaliumquecksilberjodid** wurde von Planta und Delfs, auch von Cossa und Carpené als Reagens auf Alkaloide vorgeschlagen [2]). Die meisten Alkaloide geben, wenn sie in wässriger Lösung ihrer schwefelsauren oder chlorwasserstoffsauren Salze angewendet werden, mit diesem Reagens weisse oder gelbliche Niederschläge, die theils amorph, theils krystallinisch sind. Ein Theil der anfänglich amorph fallenden Niederschläge wird mit der Zeit (nach 24—48 Stunden) ebenfalls noch krystallinisch. Unter einer grösseren Anzahl von mir untersuchter Alkaloide sah ich die Krystallinität des Niederschlages nicht eintreten bei verdünnten Lösungen von Narkotin, Thebain, Narcein, Emetin, Aconitin, Delphinin, Bebeerin. Keinen Niederschlag sah ich in verdünnten Lösungen von Caffein, Theobromin, Solanin, Digitalin, Colchicin. Ganz besonders charakteristisch ist nach meiner Erfahrung die Reaction des Stoffes gegen Coniin und Nicotin. In den Lösungen dieser Alkaloide bringt das Mayer'sche Reagens anfangs einen weissen amorphen Niederschlag hervor, der bald harzig zusammenballt und sich fest an die Wandungen des Glases anlegt. Nach 24—36 Stunden erfolgt Umlagerung zu so schön ausgebildeten und so deutlich dem blossen Auge erkennbaren (oft halbzolllangen) Krystallen, wie ich sie sonst bei keinem anderen Alkaloide eintreten sah. Die Grenze der Empfindlichkeit ist für ein-

---

[1]) Annal. d. Chem., Bd. 109, p. 177. Das Reagens wird bereitet, indem man in eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung von phosphorsaurem Natron Antimonsuperchlorid tropft, so dass etwa auf 3 Vol. der Salzlösung 1 Vol. des letzteren kommt.

[2]) Man nimmt am Besten die von Mayer empfohlene titirte Lösung und stellt dieselbe dadurch dar, dass man 13,546 Gramm Quecksilberchlorid und 49,8 Gramm Jodkalium in Wasser löst und die Lösung auf 1 Liter bringt (Pharm. Zeitschr. f. Russland. J. II, p. 502).

zelne Alkaloide von Mayer aufgesucht worden. Er verlegt dieselbe für Morphin auf 2500malige Verdünnung. Für Strychnin auf 150000malige Verdünnung, Brucin, Conchinin, Narkotin auf 50000malige Verdünnung, Chinin auf 125000malige Verdünnung, Cinchonin auf 75000malige Verdünnung, Atropin auf 7000malige Verdünnung, Nicotin auf 25000malige Verdünnung, Coniin auf 800malige Verdünnung.

Als ein Mittel, Alkaloide aus Gemengen mit anderen Stoffen abzuscheiden, wozu man es empfohlen, eignet sich das genannte Reagens nicht. Wenn auch Mayer behauptet, dass extractive Materien die Fällung nicht beeinträchtigen, so giebt er doch zu, dass freies Ammoniak, Weingeist, Essigsäure dieselbe stören. Es liesse sich die Zahl der ebenfalls noch störenden Stoffe leicht um ein bedeutendes vermehren [1]). Endlich will ich noch die Bemerkung hinzufügen, dass bei vielen Alkaloiden die Niederschläge wenig beständig sind. Ein nicht unbeträchtlicher Theil färbt sich schon nach kurzer Zeit gelb oder braun von ausgeschiedenem Jod und dunstet auch freies Jod ab. In solchen Fällen ist immer zu befürchten, dass die Zersetzung sich auch auf das Alkaloid ausdehnen könne, also das, was man später gewinnt, nicht mehr das unveränderte Gift darstelle.

Mayer hat ferner die Lösung, deren Zusammensetzung ich angegeben, zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide benutzt. Nach seinen und später von mir angestellten Versuchen (vergl. aber meine chem. Werthbest.) entspricht je ein CC. derselben

$^1/_{20000}$	von einem Aequivalent	Strychnin	= 0,0167	Gramm.
$^1/_{20000}$	„ „ „	Brucin	= 0,0233	„
$^1/_{60000}$	„ „ „	Chinin	= 0,0108	„
$^1/_{60000}$	„ „ „	Cinchonin	= 0 0102	„
$^1/_{60000}$	„ „ „	Chinidin	= 0,0120	„
$^1/_{20000}$	„ „ „	Atropin	= 0,0195	„
$^1/_{10000}$	„ „ „	Aconitin	= 0,0268	„
$^1/_{20000}$	„ „ „	Veratrin	= 0,0269	„
$^1/_{30000}$	„ „ „	Morphin	= 0,0200	„
$^1/_{20000}$	„ „ „	Narkotin	= 0,0213	„
$^1/_{40000}$	„ „ „	Nicotin	= 0,00405	„
$^1/_{20000}$	„ „ „	Coniin	= 0,00125	„

Da fasst bei jedem Alkaloide kleine Modificationen der Methode nöthig sind, deren Erörterung hier zu weit führen würde, so verweise ich auf meine „chem. Werthbest.“.

Uebrigens muss ich bemerken, dass Delfs, der sein Reagens geradeswegs durch Lösen von rothem Jodquecksilber in Jodkaliumsolution darstellte, etwas andere Resultate als die oben beschriebenen erhielt. So sah er in sauren Lösungen des Caffeins amorphen Niederschlag entstehen, der bald krystallinisch wurde, während er an den Präcipitaten der übrigen Alkaloide keinen solchen Uebergang in den krystallinischen Zustand beobachten konnte [2]).

De Vry und Valser [3]) haben auch mit einer Lösung von Quecksilberjodür in Jodkalium bei den meisten Alkaloiden gelbweisse Niederschläge erzielt, die von Alkohol oder Aether aufgenommen wurden, wenn das Alkaloid selbst in diesen Flüssigkeiten löslich war. Caffein, Theobromin werden nach Valser nicht gefällt.

---

[1]) Vergl. meine „Chemische Werthbestimmung starkwirkender Droguen“. St. Petersburg. Rötger. 1874.

[2]) N. Jahrb. f. Ph., Bd. 2, p. 31.

[3]) Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. 2, p. 79.

5) **Kaliumwismuthjodid** habe ich als ein sehr empfindliches Reagens auf Alkaloide erkannt[1]). Man wendet das Alkaloid in wässriger Lösung an, die freie Schwefelsäure enthalten muss (auf 10 CC. Flüssigkeit 4 Tropfen concentrirte Schwefelsäure). Gegenwart von wenig Alkohol schadet nicht, grössere Mengen sind zu vermeiden. Ebenso ist Aether und besonders jede Spur Amylalkohol auszuschliessen. Die meisten Alkaloide und zwar namentlich Brucin, Strychnin, Morphin, Curarin, Atropin, Aconitin, Physostigmin, Chinin, Cinchonin, Coniin, Nicotin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Delphinin, Chelidonin, Caffein, Berberin, Bebeerin geben orangerothe amorphe Niederschläge. Narcein, Theobromin, Veratrin, Digitalin, Solanin geben zwar in sehr verdünnter Lösung nur schwache Trübung, in concentrirterer Lösung erfolgt aber ebenfalls Niederschlag und beim Theobromin ist derselbe krystallinisch. Die Niederschläge der erstgenannten Alkaloide ballen beim Erwärmen anfangs meistens etwas zusammen, ein Theil derselben löst sich bei fortgesetztem Erhitzen und scheidet sich dann beim Erkalten wieder theilweise ab. Ammoniak, Alkalihydrate und kohlensaure Salze der Alkalien zersetzen unter Abscheidung von weissem Wismuthoxydhydrat oder basischem Carbonat. Zur Abscheidung der Alkaloide qualificirt sich das Reagens selten, da die Niederschläge noch weniger beständig sind als die des vorigen. Die Genauigkeit der Reaction scheint für die meisten Alkaloide mindestens der des vorigen Reagens gleich zu kommen; sie übertrifft häufig diejenige der Phosphormolybdänsäure. In einer Lösung von 10 CC. Wasser und 4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure gab von Strychnin noch $^1/_{50000}$ Gramm schwache Trübung, $^1/_{25000}$ Gramm deutliche Trübung. Von Brucin gaben $^1/_{25000}$ Gramm schwache Trübung, $^1/_{10000}$ Gramm flockigen Niederschlag. Von Atropin $^1/_{16000}$ Gramm schwache Trübung, $^1/_{10000}$ Gramm flockigen Niederschlag. Von Morphin $^1/_{5000}$ Gramm schwache Trübung, $^1/_{2500}$ Gramm geringen Niederschlag. Von Chinin schon $^1/_{50000}$ Gramm starke Trübung. — Harnstoff, Hippursäure, Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Asparagin werden nicht gefällt.

6) **Kaliumkadmiumjodid** ist neuerdings von Marmé empfohlen[2]). Derselbe fand, dass Strychnin, Brucin, Curarin, Chinin, Conchinin, Cinchonin, Emetin, Berberin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Veratrin, Morphin, Narkotin, Kodein, Thebain, Narcein, Nicotin, Coniin, Delphinin, Bebeerin, Cytisin, Piperin durch dieses Reagens gefällt werden, Strychnin und Chinin noch bei 10000facher Verdünnung vollständig und flockig. Glycoside wie Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Aesculin, Saponin, Cyclamin, Ononin, Digitalin, Glycyrrhizin, Colocynthin, Helleborein, Helleborin, dann Asparagin, Allantoin, Alloxan, Cystin, Guanin, Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Leucin, Taurin, Xanthin, Caffein und Ammoniaksalze werden nicht gefällt. Die Niederschläge sind in Alkohol und im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich; sie zersetzen sich meist allmählig ähnlich wie die in 4 und 5 erhaltenen. Ich kann die Erfahrungen Marmé's vollkommen bestätigen. In Lösungen von etwa 1 : 10000 konnte ich noch für die meisten der genannten Alkaloide Niederschläge gewinnen (von Veratrin, Atropin, Narcein erst in concentrirteren Lösungen) ausser den von M. untersuchten erhielt ich auch mit Cocain, Sanguinarin, Papaverin Niederschläge. Verdünnte Lösungen von Theobromin, Solanin, Colchicin gaben mir keinen Niederschlag. Die meisten der bezeichneten Niederschläge sind anfangs farblos und werden erst allmählig gelblich. Der Niederschlag des Berberins ist wie zu erwarten war, sogleich gelb, der des Sanguinarins roth. Die Mehrzahl der Niederschläge fand ich Anfangs amorph, aber bald krystallinisch werdend. Einen solchen Uebergang

---

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russl., J. 5, p. 82. Das Reagens bereite ich dadurch, dass ich Wismuthjodid in warmer concentrirter Lösung von Jodkalium in Wasser löse und die Flüssigkeit mit noch einmal so viel concentrirter Jodkaliumsolution versetze, als dazu nothwendig war.

[2]) Zeitschr. f. rat. Med. Jg. 1867. Das Reagens wird in ähnlicher Weise aus Jodkadmium bereitet wie das vorige.

konnte ich nicht beobachten bei den Niederschlägen von Berberin, Narkotin, Delphinin, Aconitin, Thebain, Cocain, Sanguinarin, Piperin und Coniin. Sehr schön krystallinisch wird das Nicotinpräcipitat (ähnlich wie bei 4) und dasjenige des Morphins (seidenglänzende Nadeln), Kodeins (quadratische Tafeln), Cinchonidins (lange haarförmige Krystalle) und Papaverins [1]).

Einige Alkaloide geben nach meiner Erfahrung auch mit Kaliumzinkjodid-Niederschläge. In Lösungen, deren Concentration zwischen 1 : 3000 und 1 : 6000 schwankte, erhielt ich durch das angegebene Reagens bei Strychnin, Brucin, Chinin, Conchinin, Kodein, Papaverin Niederschläge, die entweder sogleich krystallinisch waren, oder doch bald krystallinisch wurden. Die Niederschläge sind meist zu Anfang weiss, färben sich aber mehr oder minder schnell gelblich. Conchinin wird sogleich gelblich krystallinisch gefällt, der Niederschlag zeigt Dichroismus. Amorph bleibenden Niederschlag erhielt ich bei Berberin. Sehr geringe Niederschläge, die nur auf einer Zersetzung des Reagens zu beruhen scheinen, sah ich beim Cinchonin, Cinchonidin, Narkotin, Veratrin, Atropin, Thebain eintreten, keinen Niederschlag bei Morphin, Nicotin, Coniin, Caffein. Narcein scheidet allmählig lange haarförmige Krystalle ab, die nach 24 Stunden schön blau gefärbt erschienen. Sehr charakteristisch ist dies Reagens auch für Kodein, bei dem die Abscheidung langer haarförmiger Krystalle so reichlich ist, dass man das Glas umkehren kann, ohne von der Flüssigkeit zu verschütten.

Die Niederschläge des Kaliumwismuth-, Kaliumkadmium- und Kaliumzinkjodides können später durch Alkali oder Baryt zersetzt und es kann mit den geeigneten Lösungsmitteln des Alkaloid z. Th. wieder ausgezogen werden.

7) **Kaliumplatincyanür** ist namentlich von Schwarzenbach und Delfs empfohlen [2]). Ersterer hat für Morphium und Strychnin nachgewiesen, dass der Niederschlag weisskrystallinisch ist. In Chininlösungen erhielt er einen weissen ganz amorphen Niederschlag. Delfs erhielt in Chinin- und Cinchonidinlösungen keinen Niederschlag, wohl aber in den Lösungen des Cinchonins und Chinidins krystallische Niederschläge. Der des Cinchonins schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zu violetter Flüssigkeit. Brucin giebt ebenfalls krystallinischen Niederschlag. Im Allgemeinen stimmen sämmtliche Präcipitate darin überein, dass sie sich beim Erwärmen lösen, in der Kälte wieder abscheiden. Der Strychninniederschlag zeigt schönes Farbenspiel. Die Verbindungen besitzen noch die Reactionen der in ihnen vorhandenen Alkaloide [3]).

8) **Kaliumsilbercyanid** [4]) gab mir in Lösungen verschiedener Alkaloide von der Concentration der in 6 angewendeten ebenfalls Niederschläge, die theilweise bald krystallinisch wurden. Ich erhielt in der Lösung von Strychnin allmählige Abscheidung farbloser schön haarförmiger Krystalle, von Brucin anfangs keinen, später farblos krystallinischen Niederschlag, von Chinin, Conchinin, Cinchonin und Cinchonidin sogleich weissen käsigen, allmählig compacter werdenden Niederschlag, der nach etwa 24 Stunden Anfänge von Krystallisation erkennen liess. Veratrin und Berberin gaben amorph bleibenden Niederschlag, Morphin und Kodein erst nach mehreren Stunden geringen krystallinischen Absatz, Narkotin und Papaverin sogleich amorphen Niederschlag, der beim Narkotin bald gelatinös wurde und bei beiden später

---

[1]) Vergl. Schroff im Apotheker. Jg. 9, p. 143.

[2]) Wittsteins Vierteljahrschr. Jg. 6, p. 422 u. 8, p. 518 und Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Jg. 1863, p. 630.

[3]) Ueber die Brauchbarkeit als Gruppenreagens sind weitere Versuche abzuwarten. — Ueber die Reactionen der Chinaalkaloide vergl. übrigens auch noch van der Burg in Fresenius Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. 4, p. 273.

[4]) Das Reagens wird durch Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in einen beträchtlichen Ueberschuss einer Lösung von reinem Cyankalium dargestellt, es wird am Besten ex tempore bereitet, da es sich bald zersetzt.

krystallinisch, Solanin allmählig amorphen Niederschlag; keinen Niederschlag sah ich in den Lösungen von Caffein, Atropin, Aconitin, Narcein, Nicotin, Coniin, Colchicin eintreten. Zu allen diesen Proben muss das Reagens im Ueberschuss zu möglichst wenig saurer Lösung gesetzt werden.

Auch mit Kaliumkupfercyanür[1]) erhielt ich in den Lösungen einiger Alkaloide Niederschläge, doch reicht die Empfindlichkeit der Reactionen nicht weit. In Lösungen von schwefelsaurem Morphin 1 : 200 traten allmählig ein krystallinischer Niederschlag ein, in Cinchonin-, Chinin- und in Strychninlösungen von ähnlicher Concentration sogleich krystallinische Präcipitate, in Brucinlösungen allmählig einige Krystalle, in Lösungen von Atropin und Coniin keine Fällung.

Endlich will ich hier bemerken, dass Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, ebenso Rhodankalium und Nitroprussidnatrium mit manchen Alkaloiden schwerlösliche Niederschläge geben[2]). Wo dieselben besonders beachtenswerth sind, werde ich das später bei Besprechung des Alkaloides hervorheben.

9) **Platinchlorid** giebt graue oder gelbweisse, auch rein gelbe Niederschläge. Lösungen von 1 : 3000 mit säurefreiem Platinchlorid behandelt, verhalten sich wie folgt:

Strychnin, Brucin und Curarin geben sofort gelben Niederschlag, allmählig krystallinisch werdend, in kalter Salzsäure nicht löslich. Chinin und Conchinin fast weissen Niederschlag, in der Kälte in Salzsäure nicht löslich. Cinchonin citronengelben, amorph bleibenden Niederschlag, in kalter Salzsäure unlöslich. Caffein anfangs keinen Niederschlag, nach 1—2 Stunden fast weisse lange haarförmige Krystalle, die von Salzsäure in der Kälte nicht gelöst werden. Theobromin (saure Lösung) anfangs Opalescenz, später braune Flocken. Emetin gelbweissen Niederschlag. Berberin sogleich gelben Niederschlag, in kalter Salzsäure löslich. Atropin, Aconitin und Veratrin werden in dieser Verdünnung nicht gefällt[3]). Physostigmin giebt keinen Niederschlag. Morphin giebt erst allmählig geringe Trübung, nach 24 Stunden krystallinischen Niederschlag, den Salzsäure in der Kälte nicht löst. Narkotin und Kodein bleiben bei dieser Verdünnung klar. Papaverin liefert weissen Niederschlag, den Salzsäure schon in der Kälte löst. Thebain citronengelben Niederschlag, der nach einiger Zeit scheinbar Anfänge von Krystallisation zeigt. Narcein anfangs keine Trübung, nach einer halben Stunde beginnt Absatz von gelben Krystallen, die mit dem blossen Auge als solche erkennbar sind. Nicotin fast weissen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Coniin keinen Niederschlag (auf Zusatz von Alkohol oder Aether gelben Niederschlag). Colchicin wie Morphin. Delphinin anfangs Opalescenz, später graugelbe Flocken, die Salzsäure in der Kälte löst. Solanin, Digitalin bleiben klar. Bebeerin orangegelben Niederschlag, amorph bleibend, in der Kälte nicht löslich in Salzsäure.

Für die Abscheidung und Reindarstellung der Alkaloide kann auch dieses Reagens nur selten gebraucht werden. Dagegen kann er für die Identitätsbestimmung mancher Alkaloide von grosser Wichtigkeit werden. Meistens sind die Platindoppelchloride der alkaloidischen Stoffe leicht von fremden Stoffen zu

---

[1]) Durch Eintragen von Kupfervitriol in überschüssige Lösung von Cyankalium.

[2]) Vergl. auch Zeitschr. des österreich. Apothekervereins. Jg. 7, p. 142.

[3]) Womit aber natürlich nicht gesagt sein soll, dass einzelne, z. B. Atropin, bei grösserer Concentration ihrer Lösungen nicht präcipitirt werden. Es kommt mir bei den hier gemachten Angaben vorzugsweise darauf an, einen Maassstab für die Empfindlichkeit der Reaction zu geben. Namentlich Anfänger sieht man oft darin fehlen, dass sie den Eintritt solcher Reactionen in zu verdünnten Lösungen erwarten und Material zu Versuchen verschwenden, die nicht besonders charakteristisch genannt werden können.

reinigen und, da sie ziemlich beständig sind, auch leicht von constanter Zusammensetzung zu gewinnen. Beim Glühen an der Luft liefern sie metallisches Platin, dessen Menge für die meisten Alkaloide genau festgestellt worden. Da die Atomgewichte der verschiedenen Alkaloide nicht gleich sind, so werden gewogene Mengen des Doppelsalzes verschiedener Alkaloide auch verschieden grosse Mengen von Platin hinterlassen müssen, ein Umstand, der zur Unterscheidung derselben ausgenutzt werden kann. Selbstverständlich wird das Resultat solcher Vergleiche um so sicherer sein, je grösser die Differenz in der Sättigungscapacität der zu unterscheidenden Alkaloide ist.

Für die bei 100° getrockneten Platindoppelchloride einzelner alkaloidischer Stoffe hat man bisher folgenden Procentgehalt an Platin festgestellt:

Für Strychnin 18,16 % (Nicholson u. Abel); Brucin 16,52 % (Varrentrapp u. Will); Curarin 32,65 % (Preyer); Chinin 26,26 % (Gerhardt); Conchinin [1]) 27,38 % (Hesse); Cinchonin 27,36 % (Hlasiwetz); Caffein 24,58 % (Nicholson); Theobromin 25,55 % (Keller); Piperin 12,70 % (Northeim); Berberin 18,11 % (Fleitmann); Morphin 19,52 % (Liebig); Narkotin 15,72—15,95 % (Wertheim) als Aconellin 15,66 % (Smith); Kodein 19,11 % (Anderson); Papaverein 17,82 % (Merk); Thebain 18,71 % (Anderson); Narcein 14,52 % (Hesse); Delphinin 17,40 % (J. Erdmann); Nicotin 34,25 % (Barral); Coniin 29,38 % (Ortigosa).

Die Wiedergewinnung eines Alkaloides aus einem Platinchloriddoppelsalze kann man versuchen, indem man den Niederschlag mit Wasser unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Zeitlang kocht, dann zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande das Alkaloid durch ein geeignetes Lösungsmittel auszieht.

10) **Goldchlorid** giebt meist gelbe oder weissliche Niederschläge. Bei neutralen wässrigen Lösungen von gleicher Concentration, wie sie zu den vorigen Versuchen gedient haben, gab (möglichst neutrales) Goldchlorid folgende Reactionen (die Proben wurden im Dunkeln aufbewahrt).

Strychnin und Brucin schmutziggelbe amorphe Niederschläge, in kalter Salzsäure leicht löslich. Chinin, Conchinin, Cinchonin und Emetin citronengelbe amorphe Niederschläge. Caffein bleibt anfangs klar, setzt dann allmählig (10—15 Stunden) citronengelben krystallinischen Niederschlag ab. Theobromin (saure Lösung) anfangs kaum Trübung, langsam entstehen später wenig nadelförmige Krystalle. Berberin sogleich schön orange Niederschlag. Atropin schön citronengelben hyalinen Niederschlag. Aconitin citronengelben Niederschlag, die Goldverbindung wird allmählig reducirt (24 Stunden). Veratrin sogleich reichlich lichtgelben amorphen Niederschlag. Physostigmin reducirt allmählig. Morphin sogleich reichlichen citronengelben Niederschlag, der schon im Verlaufe einer Stunde dunkler wird und nicht in kalter Salzsäure löslich ist. Narkotin anfangs leise Trübung, die sogleich schwindet; die Flüssigkeit setzt bald blauen Absatz ab und an den Wänden des Glases findet sich nach 24 Stunden das Gold regulinisch abgeschieden. Kodein bleibt klar. Papaverin giebt dunkelgelben Niederschlag, der allmählig Anfänge von Krystallisation zeigt. Thebain sehr reichlichen rothbraunen Niederschlag. Narcein sofort gelben amorphen Niederschlag, nach 20—30 Stunden findet sich reducirtes Gold. Nicotin bleibt klar, erst in concentrirteren Lösungen entsteht ein rothgelber Niederschlag, den Salzsäure schwierig löst. Coniin anfangs geringe Trübung, später stärker werdend; der Niederschlag ist in Salzsäure schwer löslich. Colchicin bleibt anfangs klar, trübt sich allmählig, hat nach ½ Stunde gelbe Flocken und nach 24 Stunden regulinisches Gold abgesetzt. Solanin (sauer) bleibt klar. Digitalin bleibt anfangs klar, setzt aber später gelben krystallinischen Niederschlag ab. Delphinin citronengelben amorphen Niederschlag. Berberin wird dunkelgelb präcipitirt. Der Niederschlag ist in kalter Salzsäure theilweise löslich. Auch die Niederschläge, welche in der

---

[1]) Bei 130 getrocknet.

Lösung von Alkaloiden durch Goldchlorid entstehen, können, da auch sie eine constante Zusammensetzung besitzen und demnach beim Glühen einen bestimmten Procentgehalt an Gold hinterlassen, mitunter dazu dienen, die Identität des Alkaloides mit dem Vermutheten zu beweisen.

Bei 100° getrocknet enthält der Niederschlag des Goldchlorides mit Strychnin 29,15 % Gold (Nicholson u. Abel); der des Conchinins 40,04 % (Hesse); des Caffeins 37,02 % (Nicholson); des Berberins 29,16 % (Perrins); des Atropins 31,37 % (Planta); des Hyoscyamins 34,6 % (Kletzinsky)[1]; Aconitins 22,06 % (Planta); Veratrins 21,01 % (Merk); Emetins 29,7 % (G. P. Masing).

Eine Wiedergewinnung des Alkaloides aus dem nicht durch Glühen zerstörten Theile des Goldniederschlages, kann wie beim Platin versucht werden.

Auch das Iridiumchlorid (am Besten in Verbindung mit Chlornatrium) präcipitirt nach Planta[2]) manche Alkaloide (Morphin nicht), ebenso Palladiumchlorid und Palladiumchlorür.

11) **Quecksilberchlorid** (Lösungen wie oben). Strychnin giebt amorphen allmählig krystallinisch werdenden Niederschlag. Brucin, Chinin, Conchinin und Cinchonin geben amorph bleibenden Niederschlag, den Salzsäure schon in der Kälte löst; der aus concentrirten Brucinlösungen fallende Niederschlag wird allmählig krystallinisch; der Niederschlag des Chinin wird auch von Salmiaksolution gelöst. Emetin giebt geringe Trübung. Caffein bleibt anfangs klar, giebt aber später bis halbzolllange nadelförmige Krystalle, die schon in kalter Salzsäure löslich sind. Theobromin geringe Trübung. Berberin starken gelben amorphen Niederschlag, den selbst warme Salzsäure nur theilweise löst. Atropin anfangs geringe Trübung, später reichlicher, in Salzsäure theilweise löslich. Aconitin wie Strychnin. Veratrin bleibt anfangs klar, lässt später amorphen Niederschlag fallen, löslich in kalter Salzsäure. Morphin bleibt klar. Narkotin, Kodein geringe Trübung, allmählig reichlicher, nach 24 Stunden partiell krystallinisch werdend. Papaverin, Thebain anfangs gelbliche Trübung, später stärker werdend, auf Zusatz kalter Salzsäure leicht schwindend. Narcein bleibt klar. Nicotin, Coniin wie Strychnin, der Niederschlag des Nicotin ist vorübergehend in Salmiaksolution löslich. Colchicin bleibt klar. Delphinin weisse Trübung, später amorphen Niederschlag, in warmer Salzsäure löslich. Solanin bleibt klar. Bebeerin amorphen gelblichen Niederschlag, in kalter Salzsäure löslich. Der Quecksilberniederschlag kann mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Alkaloid daraus wie beim Platinniederschlage oder durch Zersetzung mit Silbersulfat und Baryt wiedergewonnen werden.

12) **Saures chromsaures Kali.** In Lösungen, wie zu den vorigen Versuchen giebt gesättigte Solution von saurem chromsaurem Kali bei Strychnin gelben Niederschlag, bald krystallinisch werdend. Die Krystalle nehmen mit concentrirter Schwefelsäure prachtvoll blauviollete Färbung an. Brucin anfangs keinen Niederschlag, allmählig lange, dem blossen Auge sichtbare Krystallnadeln[3]). Chinin, Conchinin, Cinchonin und Emetin bleiben anfangs klar, trüben sich allmählig und setzen gelben amorphen Niederschlag ab. Concentrirte (neutrale) Lösungen geben sogleich Niederschlag, der bald krystallinisch wird, wenigstens bei Chinin und Conchinin. Caffein bleibt klar. Theobromin (saure Lösung) anfangs klar, allmählig amorphen Niederschlag absetzend. Berberin gelben amorphen Niederschlag. Atropin, Aconitin, Veratrin, Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin und Thebain anfangs klar, allmählig Niederschlag bildend, der nicht deutlich krystallinisch er-

---

[1]) Bei einer in meinem Laboratorium angestellten Untersuchung fand Herr Rennard durchschnittlich 31,15 %. Höhn fand 37,10 %.

[2]) „Das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien". Heidelberg 1846.

[3]) Ueber das Verhalten beider Niederschläge unter dem Mikroskop siehe später.

scheint. Narcein (saure Lösung) anfangs klar, allmählig Niederschlag bildend, dessen Krystallinität schon mit blossem Auge erkennbar ist. (Neutrale Lösung bleibt klar.) Nicotin, Coniin, Colchicin und Delphinin wie Atropin. Solanin bleibt klar. Bebeerin sogleich Flocken, die amorph bleiben.

13) **Pikrinsalpetersäure** bringt mit den meisten Alkaloiden, wenn sie in nicht zu verdünnten Lösungen als freie Alkaloide, Sulfate oder Chloride angewendet werden, gelbe Niederschläge hervor, die, wenn sie nicht von vorne herein krystallinisch sind, es doch meist nach einiger Zeit werden. Besonders beachtenswerth sind die Niederschläge von Strychnin, Brucin, Atropin (über das mikroskopische Aussehen der Niederschläge vergleiche Helwig „Das Mikroskop in der Toxicologie". Mainz, Zabern, 1865).

Aus Lösungen, wie die zu den oben besprochenen Versuchen mit Platinchlorid etc. dienten, fällt concentrirte wässrige Lösung von Pikrinsäure folgende Alkaloide nicht: Caffein, Theobromin, Atropin[1]), Aconitin, Morphin, Kodein, Coniin, Colchicin, Solanin, Digitalin.

Vorübergehend trübt sich, bleibt aber später klar: Nicotin. Säurefreie Lösung giebt gelben krystallinischen Niederschlag (lange verfilzte Nadeln).

Amorph werden gefällt und bleiben die Niederschläge auch später unkrystallinisch bei Chinin, Emetin, Veratrin, Narkotin, Thebain, Delphinin, Bebeerin.

Amorph werden gefällt und gehen die Niederschläge allmählig in krystallinischen Zustand über bei Strychnin, Brucin, Conchinin und Cinchonin, Berberin (orange), Papaverin und Narcein.

14) **Gerbsäure**[2]) giebt mit den meisten Alkaloiden farblose oder gelbliche Niederschläge, die aber deshalb schon wenig charakteristisch sind, weil das Reagens auch mit anderen nicht alkaloidischen und nicht giftigen Stoffen solche Niederschläge liefert. Dagegen hat man diese Substanz gebraucht, um Alkaloide aus Gemischen mit anderen Stoffen zu präcipitiren. Man wendet zu diesem Zweck vortheilhaft neutrale oder doch nicht zu stark saure wässrige Lösungen an. Der Niederschlag wird filtrirt, noch feucht mit Bleioxydhydrat gemengt, das Gemenge ausgetrocknet und der Rückstand mit Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel ausgezogen, die Lösung des Alkaloides später weiter verarbeitet. Für einzelne hiehergehörige Stoffe kann in der That diese Methode Nutzen gewähren.

Tanninlösung fällt aus Solutionen, deren Concentration 1 : 3000 ist, bei Strychnin und Brucin starken weissen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Curarin gelblichen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Chinin, Conchinin und Cinchonin gelbweissliche Niederschläge, in Salzsäure beim Erwärmen löslich. Letztere Lösung wird erkaltet wieder trübe. Caffein allmählig geringe Trübung; Verhalten in der Wärme wie bei den vorigen. Theobromin nach 24 Stunden geringe Trübung, durch Salzsäure verschwindend. Berberin geringe Trübung, die auf Zusatz von Salzsäure viel stärker wird, beim Kochen schwindet, aber nach dem Erkalten wiederkehrt. Atropin starken weissen Niederschlag, in Salzsäure leicht löslich. Physostigmin röthlichen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Aconitin vorübergehende Trübung, später wiederkehrend; Salzsäure verstärkt dieselbe in der Kälte, beim Erwärmen löst sie den Niederschlag, der aber beim Erkalten wiederkehrt. Veratrin giebt nach 24 Stunden Flocken,

---

[1]) Auch hier soll nicht gesagt sein, dass dieses und andere von den hier genannten Alkaloiden nicht aus concentrirter Lösung präcipitirt werden. Atropin in mehr concentrirter Lösung angewendet, setzt nach einiger Zeit (24 Stunden) schön krystallinischen Niederschlag ab, auch Aconitin wird aus concentrirteren Lösungen gefällt. Vergl. auch Arch. f. Pharm. Bd. 24, p. 204 und Hager's Centralhalle. Jg. 1869, p. 131.

[2]) Am besten als frisch bereitete wässrige Lösung von Tannin, nicht als Tinctura gallarum angewendet.

die in Salzsäure beim Kochen löslich sind, erkaltet wiederkehren. Morphin erst nach längerer Zeit geringe Trübung, die auf Zusatz von Salzsäure sogleich, auch in der Kälte, schwindet. Narkotin wie Aconitin. Kodein starke weisse Trübung, mit Salzsäure in der Kälte, schwindend. Papaverin und Thebain gelblicher Niederschlag, Salzsäure löst in der Wärme, in der Kälte kehrt der Niederschlag wieder. Narcein weisse Trübung. Nicotin und Coniin verhalten sich wie Chinin. Colchicin giebt allmählig sehr geringe Trübung, auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte schwindend. Delphinin starke weisse Trübung, beim Kochen mit Salzsäure theilweise schwindend. Solanin erst nach 24 Stunden geringe Flocken, die auf Zusatz von Salzsäure vorübergehend reichlicher werden, sich in der Wärme lösen, in der Kälte wiederkehren. Bebeerin wie Chinin.

15) **Jod-Jodkaliumlösung und Jodtinctur** liefern meistens braune Niederschläge [1]). Mit gleichen Mengen neutraler wässriger Lösung von gleicher Concentration wie oben erhielt ich folgende Resultate:

Strychnin, Brucin, Conchinin, Cinchonin (siehe auch §. 185), Berberin, Aconitin, Veratrin, Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Coniin, Colchicin, Delphinin, Bebeerin gaben kermesfarbigen Niederschlag. Chinin, Atropin, Nicotin, rothbraunen Niederschlag. (Völlig reines Nicotin anfangs gelben, der auf Zusatz von mehr Jodlösung kermesfarben wurde.) Caffein schmutzig dunkelbraunen; Narcein anfangs braunen Niederschlag, der bald heller und krystallinisch wurde. Theobromin (saure Lösung) sehr geringe Trübung, aus conc. Lösungen Krystalle. Digitalin bald schwindende Trübung. Solanin (saure Lösung) keinen Niederschlag (vergl. übrigens §. 283).

Die Niederschläge sind in kalter verdünnter Salzsäure unlöslich. Ein Theil von ihnen wird später krystallinisch, worauf Hilger [2]) als Hülfsmittel der Diagnose hinweist.

Alkoholische Lösung von Alkaloiden wird durch Jodtinktur selten verändert, nur für Berberin ist dieses Reagens von besonderer Wichtigkeit. Dasselbe giebt in gleicher Menge wie bei obigem Versuch, aber in alkoholischer Lösung angewendet, mit Jodtinktur sogleich gelbraunen krystallinischen Niederschlag. Versetzt man die alkoholische Lösung statt mit Jodtinktur mit wässriger Jod-Jodkaliumsolution, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der, wenn das Reagens in kleiner Menge angewendet wurde, meist haarförmig grüne Krystalle darbietet, wenn ein Ueberschuss benutzt war, gelbbraune (Jodberberinjodid und Bijodberberinjodid). Der grüne Niederschlag zeigt, im polarisirten Lichte betrachtet, ähnliche Erscheinungen, als das grüne Hydrochinon [3]). Von den übrigen Alkaloiden giebt Delphinin sogleich amorphen Niederschlag. Brucin und Papaverin werden ganz allmählig braun krystallinisch gefällt.

Will man die Alkaloide wieder gewinnen, so muss der Niederschlag durch eine Basis z. B. Kali zerlegt werden, doch kommen leicht secundäre Zersetzungen vor.

Auch durch eine Mischung von Brom mit wässriger Bromkaliumsolution lassen sich einige Alkaloide präcipitiren (siehe z. B. beim Aconitin).

16) **Concentrirte reine Schwefelsäure** [4]) löst eine Anzahl von Alkaloiden

[1]) Wenn auch R. Wagner diesen Weg empfohlen (Fresenius, Zeitschr. f. anal. Ch. Bd. 4, p. 387), um Alkaloide aus Gemischen abzuscheiden, so möchte ich denselben doch nur in seltenen Fällen einschlagen und zwar namentlich nur dort, wo ich sicher sein kann, dass durch das Jod keine tiefergehende Zersetzung des Alkaloides zu befürchten ist. Ueber Kupferoxydammoniak als Gruppenreagens siehe Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 13, p. 235.

[2]) „Ueber die Verbindungen des Jod mit den Pflanzenalkaloiden". Würzburg, Stuber, 1869 und Bauer im Arch. f. Pharm. Jg. 1874.

[3]) Vergl. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie, Jg. 2, p. 79.

[4]) Man muss hier durchaus einen Unterschied machen zwischen den Reactionen der möglichst reinen Säure und derjenigen, die wie z. B. das Acidum sulfuricum rectificat. der Pharmacopöen

zu charakteristisch gefärbter Flüssigkeit, eine noch grössere Anzahl solcher erleidet derartige Veränderungen durch Schwefelsäure, der man einen geringen Zusatz von Salpetersäure gemacht hat (Erdmann). Unter den Alkaloiden, welche von reiner Schwefelsäure allein verändert werden, sind zu nennen: Veratrin und Curarin, Piperin (William A. Guy)[1]), Delphinin, Sanguinarin.

Auch concentrirte Salpetersäure allein giebt mit einer nicht geringen Anzahl von Alkaloiden Färbungen. Sie färbt nach Guy Kodein, Narkotin, Papaverin, Chinin, Strychnin, Brucin, Piperin und Morphin, nach Hesse Porphyrin (tief blutroth).

Ich will die Reactionen, welche ich mit einer Anzahl von Alkaloiden erhalten habe, in folgendem zusammenstellen und es dem Leser überlassen, dieselben mit den von Guy, Erdmann u. A. erhaltenen Resultaten zu vergleichen.

a) Concentrirte Schwefelsäure, so rein als ich sie mir darstellen konnte, (0,25 CC.) gab mit 2 Milligr. Alkaloid, welches durch Verdunsten[2]) einer geeigneten Lösung auf einem Uhrgläschen ausgeschieden war, bei gewöhnlicher Temperatur folgende Reactionen: Strychnin blieb ungefärbt auch nach 24 Stunden. Brucin sehr blassrosa[3]). Curarin schön roth, später mehr violettroth, nach 5—6 Stunden blasser. Chinin auch nach 24 Stunden ganz ungefärbt. Conchinin wird wenig hellgelb. Cinchonin, Caffein und Theobromin bleiben auch nach 24 Stunden ungefärbt. Emetin löst sich langsam zu braungrüner Lösung. Piperin löst sich mit hellgelber Farbe, wird bald dunkelbraun, nach 20 Stunden schmutzig grünbraun. Berberin löst sich schmutzig olivengrün, die Lösung wird nach 15—20 Stunden heller. Atropin bleibt farblos, eine nach 15 Stunden eingetretene sehr geringe röthliche Färbung dürfte vielleicht auf Kosten einer Verunreinigung geschrieben werden. Aconitin hellgelbbraun, allmählig violett, nach 24 Stunden rehbraun. Veratrin löst sich mit schön gelber Farbe, wird nach etwa 5 Minuten schön orange, dann blutroth, endlich nach etwa $^1/_2$ Stunde prachtvoll carminroth. Die Färbung hält sich lange. Morphin bleibt auch nach 15—20 Stunden ungefärbt. Narcotin bleibt anfangs unverändert, wird nach einigen Minuten hellgeb, nach 10 Minuten röthlichgelb, nach 15 Stunden hat es helle Himbeerfarbe, die im Verlauf einiger Tage an Intensität zunimmt. Kodein bleibt nach 20 Stunden ungefärbt. Papaverin löst sich farblos (siehe übrigens §. 234), Thebain sofort schön blutroth, nach einiger Zeit mehr gelbroth, Narcein graubraun später blutroth. Nicotin, Coniin bleiben ganz ungefärbt. Colchicin wird intensiv gelb, die Färbung hält sich längere Zeit. Delphinin wird roth, und bleibt so noch nach 18 Stunden, Solanin hellröthlich gelb, nach 20 Stunden hellbraun. Bebeerin schmutzig olivengrün, nach 15—20 Stunden heller. Chelidonin löst sich farblos. Uebrigens ist zu bemerken, dass auch manche nicht alkaloidische Stoffe, namentlich Glycoside, mit concentrirter Schwefelsäure solche Farbenreactionen liefern. So werden z. B. Salicin, Colocynthin, Elaterin, Convolvulin, Jalapin, Amygdalin, Populin und Phloridzin allmählig mit rein rother Farbe, Senegin, Smilacin, Hesperin, Limonin mit mehr gelbrother Farbe gelöst, Saponin, Syringin und Ligustrin mit violetter

---

noch kleinen Rückhalt an Oxydationsstufen des Stickstoff zeigt. Manche der Farbenreactionen, welche für Alkaloide beschrieben worden, können in der That nicht beobachtet werden, wenn die Schwefelsäure ganz rein ist.

[1]) Pharmaceut. Journal, Bd. 2, p. 558 u. 602 und Bd. 3, p. 11 u. 112. Vergl. auch Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 1, p. 92.

[2]) Die Verdunstung der Lösung fand bei gewöhnlicher Temperatur statt unter grossen Glasglocken, so dass kein Staub in die Schale gelangen konnte. Auch später wurde die mit Säuren behandelte Masse unter Glasglocken aufbewahrt.

[3]) Ich glaube, dass auch diese geringe Färbung noch von einer Spur Salpetersäure herrührte, die ich nicht entfernen konnte. Wurde Brucinlösung mit dieser Schwefelsäure in Berührung gebracht (Kersting's Methode der Prüfung auf Salpetersäure), so war die rothe Zone an der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten nicht nachweisbar.

Farbe. (Syringin wird durch concentrirte Salzsäure schön carminroth gelöst, die Lösung entfärbt sich beim Kochen). Digitalin löst sich mit grünlichbrauner, Digitalein mit röthlicher Farbe. Cubebin wird schieferfarben und löst sich dann mit violettrother Farbe auf; Helleborin wird sogleich mit prachtvoll carminrother Farbe aufgenommen, Capsicin und Quassin mit brauner; Caryophyllin gelborange; Cascarillin mit rothbrauner; Absythiin mit brauner, allmählich ins Violette übergehender Färbung; Gratiolin wird orange, dann braun, endlich an den Rändern roth, Pikrotoxin gelb, Convallamarin gelb, braunroth, endlich violett, Crocin blau.

b) **Acidum sulfuricum rectificatum** wie es durch den Handel bezogen werden kann, also mit kleinen Mengen von Salpetersäure (oder salpetriger Säure) verunreinigt, erfuhr in einer Versuchsreihe mit gleichen Quantitäten wie oben angegeben, bei den meisten gleiche Veränderungen. Berberin gab anfangs dieselbe Reaction wie mit reiner Schwefelsäure, die später aber in eine dunklere Nüance überging. Aconitin ebenso. Morphin wurde nach 10 Minuten gelblich, nach 10—15 Stunden gelbgrau. Narkotin wurde bald guttigelb, dann roth, endlich nach 15 Stunden rothviolett. Kodein erschien anfangs wie mit reiner Schwefelsäure, später (15 Stunden) blaugrau gefärbt, nach mehreren Tagen rein blau. Thebain wurde sofort schön zwiebelroth, nach 15 Stunden schön dunkel guttigelb.

c) Concentrirte Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure nach Erdmann's Vorschrift[1]) gemischt, gab mit fast allen Alkaloiden ähnliche Reactionen als mit der vorigen (resp. reiner Schwefelsäure); bei Brucin war die Färbung, welche die Krystalle annahmen, sofort intensiv roth und gab dasselbe auch eine stärker roth gefärbte Lösung. Emetin wurde schneller gelöst zu braungrüner, dann grün, später orange gefärbte Lösung. Aconitin wurde sofort hellgelbbraun, später wie mit reiner Schwefelsäure. Morphin wurde etwas mehr röthlich, später nussfarben und grünlich. Thebain verhielt sich anfangs gleich, wurde aber nach 15—18 Stunden gelbroth. Narcein wurde sofort stark gelb gefärbt, dann braungelb, nach 15—18 Stunden dunkel orange. Chelidonin löste sich mit grüner Farbe, Colchicin blau.

d) Von beachtenswerthen Erscheinungen, die beim Erwärmen der Schwefelsäurelösungen einzelner Alkaloide eintreten, will ich folgende nennen. Morphinlösung[2]) auf 150^0 erhitzt wird hellroth, vorübergehend violett, stärker erhitzt schmutzig grün. Narkotinlösung wird beim Erwärmen orange, dann mehr roth, endlich entstehen blauviolette Streifen, bei beginnendem Verdampfen der Säure ist die ganze Flüssigkeit granatfarben (Husemann). Kodeinlösung, bis 150^0 erhitzt, wird dunkel braungrün, nach dem Erkalten röthlich, wenn statt reiner Schwefelsäure Erdmann'sche Mischung benutzt wurde, rein blau. Papaverinlösung wird tiefblau. Thebainlösung wird bei 150^0 heller und bald olivengrün. Digitalin entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure den charakteristischen Geruch, den man an warmen Digitalisaufgüssen bemerkt. Aconitin mit mässig verdünnter Schwefelsäure im Uhrgläschen erhitzt, wird, wenn eine gewisse Concentration der Säure erreicht ist, violett gefärbt, doch erlangt man die Reaction besser durch Phosphorsäure (vergl. §. 217). Atropin wird erwärmt braun; unterbricht man das Erwärmen, sobald die braue Farbe eingetreten ist und mischt etwas Wasser hinzu, so bemerkt man einen starken Geruch nach den Blüthen von Prunus Padus (vergl. §. 208). Ueber

---

[1]) Erdmann hat Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 120, p. 188 folgende Mischung in Vorschlag gebracht, die ich in Zukunft als „Erdmann's Alkaloidreagens" bezeichnen will. 6 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. werden in 100 CC. Wasser gelöst, von letzterer Lösung 10 Tropfen zu 20 Gramm reiner concentrirter Schwefelsäure gesetzt.

[2]) Vergl. Husemann Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127, p. 305 und Dragendorff in Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 2, p. 459.

Solanin vergl. die in §. 283 beschriebene Reaction. Bei manchen Alkaloiden ist es besser in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und allmählig das Wasser abzudampfen (Narkotin, Papaverin, Kodein, Narcein, Curarin).

e) Concentrirte Schwefelsäure, die in jedem CC. ein Centigramm molybdänsaures Natron enthält, wurde von Fröhde[1]) als Reagens auf Morphin empfohlen, ich beobachtete mit anderen Alkaloiden folgende Resultate. Strychnin löst sich farblos, Brucin roth, die Lösung wird bald gelb, nach 24 Stunden farblos. Chinin, die Krystalle werden sehr bald grünlich, lösen sich farblos, die Flüssigkeit wird nach einer Stunde grünlich und bleibt so innerhalb der ersten 24 Stunden. Conchinin ebenso. Cinchonin, Caffein, Theobromin wie Strychnin. Piperin wird schnell gelb, bald braun, fast schwarz, nach 24 Stunden ist eine bräunliche Flüssigkeit vorhanden, in der schwarze Flocken schwimmen. Emetin löst sich roth, bald ändert sich die Farbe in grün. Beberin wird bald braungrün, nach $1/_2$ Stunde braun, nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit braun mit flockigem Sediment. Atropin wie Strychnin. Aconitin löst sich gelbbraun, wird später farblos. Veratrin löst sich guttigelb, wird bald kirschroth und bleibt so innerhalb der ersten 24 Stunden. Morphin löst sich sogleich prachtvoll violett, die Flüssigkeit wird bald grün, dann braungrün, dann gelb, nach 24 Stunden ist sie blauviolett. Narkotin sogleich grün, schnell braungrün, dann gelb, endlich schön roth. Kodein löst sich schmutzig grün, wird bald prachtvoll königsblau, bleibt so einige Zeit hindurch und ist nach 24 Stunden blassgelblich. Papaverin sogleich grün, bald blau, dann violett, endlich kirschroth. Thebain löst sich orangegelb, wird nach 24 Stunden fast farblos. Narcein braun, dann grün, roth, endlich blau. Nicotin gelblich, nach 24 Stunden röthlich. Coniin hellgelblich. Colchicin gelb, später gelbgrünlich, nach 24 Stunden gelb. Solanin rein kirschroth, bald in Rothbraun, später in Gelb übergehend, nach 24 Stunden grüngelb mit schwarzen Flocken. Digitalin dunkelorange, schnell kirschroth, nach $1/_2$ Stunde braunschwarz, nach 24 Stunden grüngelb mit schwarzen Flocken. Delphinin rein rothbraun, später schmutzig braun. Bebeerin bald braungrün, nach $1/_2$ Stunde heller, nach 24 Stunden gelblich. Durch das Fröhde'sche Reagens werden nach meiner Erfahrung auch manche Glycoside in sehr charakteristischer Weise gefärbt, so z. B. das Salicin prachtvoll violett; die später in dunkel kirschroth übergehende Färbung ist sehr haltbar und dadurch von der des Morphins verschieden. Colocynthin nimmt auf etwa $1/_2$ Stunde ein lebhaftes kirschroth an und wird später nussfarben. Phloridzin wird sogleich rein königsblau und bleibt so während einiger Minuten. Ononin wird rein roth und hält sich einige Zeit in dieser Farbe. Elaterin wird gelb gelöst, Populin violett, Syringin blutroth, allmählig mehr violettroth[2]).

f) Wird ein gleiches Quantum der Alkaloide, als zu den oben beschriebenen Versuchen benutzt worden, mit 8—10 Tropfen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew.[3]) übergossen, so bemerkt man folgende Reactionen. Strychnin löst sich gelblich, die Lösung wird später dunkelgelb. Brucin wird sofort blutroth, löst sich, die Lösung wird nach wenig Augenblicken orange. Curarin wird purpurfarben. Chinin, Conchinin, Cinchonin, Caffein und Theobromin lösen sich farblos, Emetin orange, später heller. Piperin wird orange, löst sich langsam, die Lösung wird später gelbgrün. Berberin löst sich dunkelbraunroth.

---

[1]) Arch. f. Pharm. Bd. 176, p. 54. — Buckingham empfiehlt statt des Natronsalzes das Ammonsalz anzuwenden.

[2]) Buckingham hat über denselben Gegenstand (Amerik. Journ. of Pharm. Jg. 1873, p. 149) Mittheilungen gemacht.

[3]) Es muss genau die Concentration der Säure beobachtet werden, da Säuren von grösserem oder geringerem Wassergehalte abweichende Resultate liefern.

Atropin, die Krystalle werden braun, lösen sich aber farblos. Aconitin und Veratrin lösen sich mit kaum gelblicher Farbe und werden auch nicht dunkler. Morphin löst sich leicht mit orange Farbe, die Lösung wird später hellgelb. Narkotin löst sich gelb, wird später fast farblos. Kodein löst sich gelb. Papaverin ebenso, wird aber dunkler orange. Thebain und Narcein wie Kodein. Nicotin löst sich kaum gelb; nimmt man grössere Mengen des Alkaloides (etwa 1/2 Tropfen), so wird eine violettrothe, bald mehr blutrothe und endlich farblos werdende Lösung erhalten. Coniin löst sich farblos, in grösseren Mengen gelb, später farblos werdend. Rauchende Salpetersäure färbt bläulich, später orange. Colchicin wird sogleich schön violett, dann braun, endlich gelb. Rauchende Salpetersäure färbt violett bis indigoblau. Verdünnt man die braune Lösung mit Wasser, so wird sie hellgelb, nach dem Uebersättigen mit Kalilauge roth bis orangegelb. Solanin, die anfangs farblose Lösung wird später am Rande schön blau. Digitalin giebt blassbraune Lösung. Delphinin wird kaum gelblich, Bebeerin braun, Cascarillin und Caryophyllin rothviolett.

Im Ganzen sind diese Reactionen von geringer Bedeutung. Auch beim Brucin, Colchicin etc. wird die charakteristische Färbung weit schöner erhalten, wenn man zu einer Lösung des Alkaloides in Schwefelsäure mit einem spitz ausgezogenen Glasstabe eine kleine Menge Salpetersäure oder Salpeter bringt.

g) Eine gleiche Menge Alkaloid, wie zu den obigen Versuchen gedient hatte, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, nach 15—18 Stunden[1]) mit einer kleinen Menge concentrirter Salpetersäure oder besser etwas gepulvertem Salpeter behandelt, giebt folgende Reactionen. Strychnin bleibt unverändert. Brucin wird rosa, dann schnell orange, später gelb. Schon der Dampf von concentrirter Salpetersäure giebt die Reaction, wenn man denselben auf das Uhrgläschen gelangen lässt[2]). Führt man den Versuch so aus, so kann man die rothe Färbung häufiger aufs Neue hervorrufen. Chinin, Chinidin, Cinchonin, Caffein, Theobromin bleiben unverändert. Piperin, die grünbraune Lösung wird schnell rothbraun. Cubebin, die violette Lösung wird langsam umbrafarben. Berberin, die olivengrüne Lösung wird dunkel braunorange. Atropin bleibt unverändert. Aconitin, die rothbraune Lösung wird hellgelb. Veratrin, die dunkel kirschrothe Lösung wird rein hell kirschroth. Morphin, die röthliche Lösung wird schön blau violett, schnell blutroth und dann tief orange. Auch eine Morphinlösung in Schwefelsäure, die man bis fast 150^0 erhitzt oder 1/2 Stunde lang nur auf 100^0 erhalten hat, wird nach dem Erkalten durch die geringste Menge Salpetersäure in ähnlicher Weise verändert. Für Morphium ist verdünnte Salpetersäure der concentrirten vorzuziehen, noch besser wendet man ein paar Körnchen gepulverten Salpeters an. Auch unterchlorigsaure und chlorsaure Salze, sowie Chlorwasser wirken der Salpetersäure ähnlich. Eisenchlorid färbt die auf 150^0 erwärmt gewesene Lösung vorübergehend dunkelroth, dann violett, endlich schmutziggrün. Narkotin, (am Besten die vorübergehend auf 150^0 erwärmte und wiedererkaltete Lösung), die rothe Färbung geht sogleich in braun über und wird dann heller gelb, endlich gelbröthlich. Mit unterchlorigsaurem Natron wird es carmoisin, mit Eisenchlorid violett, dann dauernd kirschroth. Kodein, die bläuliche Lösung wird kirschroth, dann blutroth, dann orange; die auf 150^0 erwärmte Lösung nach dem Erkalten mit Salpetersäure gemengt, blutroth. Papaverin, die Lösung wird während eines Momentes lebhaft violett, dann orange, endlich schmutzig gelb. Thebain, die gelbe Lösung wird orange, bald hellgelb. Eisenchlorid verändert

---

[1]) Frisch bereitete Lösungen geben mitunter andere Reactionen. Beim Morphin und Narkotin treten die Reactionen auch ein, wenn man mit der Schwefelsäure erwärmt hat.

[2]) Man nähert einen mit concentrirter Säure befeuchteten Glasstab und bläst den Dampf der Säure auf das Schälchen.

nicht. Narcein, die gelbe Lösung wird vorübergehend violett, dann schnell rosa, nach kurzer Zeit farblos. Nicotin, Coniin bleiben unverändert. Colchicin, die gelbe Lösung wird schön violettroth, dann blau, später nussfarben. Solanin, Digitalin, die Lösung wird blassgelb. Delphinin wird heller, Bebeerin nicht weiter verändert. Pimentin verhält sich wie Morphin, ebenso Caryophyllin.

Auch durch concentrirte Salpetersäure werden einige stickstofffreie Glycoside in charakteristischer Weise verändert. So lösen sich z. B. Syringin und Ligustrin nach Kromayer in derselben mit blauer Farbe.

h) Für Digitalin ist es charakteristisch, dass die schwefelsaure Lösung, wenn sie unter einer Glasglocke mit Bromdämpfen zusammenkommt, schön violettroth wird. Das Verhalten der übrigen alkaloidischen Stoffe unter denselben Umständen ist folgendes: Strychnin und Brucin wird am Rande braun, nach 24 Stunden gelbbraun, Chinin und Cinchonin am Rande gelblich, Caffein am Rande orange. Theobromin bleibt unverändert. Berberin, Atropin werden am Rande schön gelb, Aconitin allmählig rothbraun, nach 24 Stunden braun. Veratrin hält sich prachtvoll kirschroth bis violett selbst 24 Stunden lang. Morphin wird bald entfärbt, Narkotin allmählig bräunlich, dann kirschroth, Kodein farblos, nach 24 Stunden blau. Papaverin wird entfärbt, am Rande später bräunlich, Thebain blutroth, später orange, Narcein, Nicotin, Coniin farblos, Colchicin braun, am Rande orange, Solanin braun, Digitalin und Digitalein violett. Delphinin färbt sich hell blutroth, später braun, Bebeerin schmutzig roth und bleibt so in den ersten 24 Stunden.

Sehr viel schöner tritt, worauf Otto aufmerksam gemacht hat, die Färbung ein, wenn man zu der Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure allmählig Bromwasser[1]) bringt. Die Lösung des Digitalins und Digitaleins wird so schön hellpurpurn und erst allmählig innerhalb eines Tages wieder entfärbt. Beim Veratrin tritt in der frisch bereiteten Lösung nach Zusatz (tropfenweise) von etwa gleichem Volum Bromwasser die Purpurfarbe sofort ein. Beim Solanin und Kodein sieht man, ebenfalls nach Zusatz eines gleichen Volum Bromwassers rothe Streifungen auftreten, die Flüssigkeit bleibt längere Zeit röthlich und die des Solanin trübt sich später durch abgeschiedene braune Flocken. Delphinin giebt rothe Mischung, die schnell abblasst, Brucin zeigt ähnliche Reaction wie mit Salpetersäure. Aconitin, Colchicin, Narkotin, Morphin, Thebain zeigen keine auffälligen Erscheinungen. Narceinlösung in Schwefelsäure entfärbt sich auf Zusatz von Bromwasser. Physostigmin in Schwefelsäure gelöst, nimmt mit Bromwasser rothbraune sehr beständige Färbung an. Wird umgekehrt die schwefelsaure Lösung tropfenweise in Bromwasser gebracht, so entsteht ein rein gelber Niederschlag.

i) Einige der 15—18 Stunden aufbewahrten Lösungen der Alkaloide in concentrirter Schwefelsäure (vergl. sub a) werden beim Mischen mit Wasser (4 Volumina) in bemerkenswerther Weise verändert.

Farblos werden die Lösungen von Aconitin, Kodein, Papaverin, Thebain. Piperinlösung wird braun. Berberinlösung setzt gelbe Flocken ab. Morphinlösung wird hellbraun, Narkotinlösung hell rothbraun, Narceinlösung schmutzig hellkirschroth, Delphininlösung schmutzig hellrosa.

Unverändert bleibt die Färbung einer Brucin- und Colchicinlösung.

Diese wässrigen Flüssigkeiten werden, wenn mit Ammoniak neutralisirt, bei Brucin roth, übersättigt rothgelb. Piperin setzt braune Flocken ab. Berberin ebenso, letztere lösen sich im Ueberschusse. Aconitin wird farblos. Veratrin setzt braune Flocken ab, die sich im Ueberschusse gelb lösen. Morphin wird braun, übersättigt gelb. Narkotin wie Berberin. Thebain wird trübe, übersättigt

[1]) Ich nehme statt dessen eine durch Eintragen von Brom in Kalilauge (1 : 8) gewonnene Lösung von Bromat und Bromür.

gelb. Narcein giebt gelbbraune Flocken, die sich im Ueberschusse gelb lösen. Colchicin wird braun, übersättigt rothbraun. Solanin, Delphinin farblos. Noch genauere Angaben über die Empfindlichkeit der hier erwähnten Reactionen werde ich bei Besprechung der einzelnen Alkaloide machen.

Bereits aus dem in vorigen Paragraphen hinsichtlich der Abscheidung der Alkaloide Gesagten geht hervor, wie verschiedenartig das Verhalten der freien Alkaloide gegen Lösungsmittel ist und wie vielfach man Gebrauch von dieser Eigenthümlichkeit machen kann, wenn es sich um eine Trennung mehrerer verschiedener Alakaloide handelt. Ich will hier hervorheben, dass auch dann noch, wenn mehrere dieser Stoffe gemeinschaftlich abgeschieden wären, eine solche Trennung möglich ist. Denken wir uns z. B. den Fall, dass bei Umgehung des Benzins durch Amylakohol gemeinschaftlich Strychnin und Morphin isolirt wären, so würde man aus der Mischung das erstere durch erwärmtes Benzin extrahiren können. Hätte man ein Gemenge von Strychnin und Brucin isolirt, so müsste man letzteres fast vollständig durch absoluten Alkohol ausziehen können, aus Gemengen von Cinchonin, und Chinin das letztere durch Aether. Aus einem Gemenge von Morphin und Narcein nimmt nach Kubly warmes Wasser das letztere fort, aus einer Mischung von Narkotin, Kodein, Papaverin und Thebain können Kodein durch kalten Amylalkohol, die beiden letztgenannten durch schwach essigsaures Wasser (auf 10 CC. nicht mehr als 15—20 Tropfen Essigsäure) ausgezogen werden, während Narkotin nicht afficirt wird.

Sehr wichtig ist auch das Verhalten der aus Lösungen ihrer Salze durch stärkere basische Stoffe in Freiheit gesetzten Alkaloide gegen einen Ueberschuss der basischen Substanz. Manche Alkaloide, die in Wasser schwer löslich sind, werden Anfangs durch stärkere Basen aus ihren Lösungen gefällt, um dann später durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst zu werden. So fällen z. B. Kali- und Natronlauge das Morphin aus den Lösungen seiner Salze, lösen es aber, im Ueberschusse angewendet, wieder auf. Ebenso verhält sich Ammoniak gegen Morphin; die Lösung in letzterem Reagens dunstet beim Stehen Ammoniak ab und es fällt dann wieder Alkaloid krystallinisch aus. Vollständig wird durch Kalilauge aus Lösungen z. B. Narkotin präcipitirt, Eine Anzahl von Alkaloiden wird aus den sauren Lösungen auch durch saure kohlensaure Alkalien gefällt (Narkotin etc.), andere bleiben bei Anwendung dieser Substanzen in Lösung (z. B. Strychnin), offenbar, weil ein lösliches neutrales oder saures kohlensaures Salz entsteht. Meistens wird die Lösung des Carbonates durch längeres Erwärmen zersetzt, so dass sich dann das Alkaloid allmählig abscheidet. Janssens hat hierauf für Strychnin eine Nachweisungsmethode basirt (vergl. §. 167).

Fresenius hat auf Grundlage des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Alkaloide (und des Salicins) gegen Fällungsmittel einen systematischen Gang zur Auffindung derselben aufgestellt, hinsichtlich dessen ich auf das Original[1]) verweise.

Auch Kletzinsky[2]) hat eine derartige Anleitung gegeben, mit der ich mich aber aus verschiedenen Gründen nicht ganz einverstanden erklären kann.

Mehrfach ist man bemüht gewesen, physikalische Eigenthümlichkeiten der Alkaloide für die Diagnose derselben zu verwerthen. So hat z. B. Bouchardat bereits vor Jahren auf das verschiedene Verhalten der Alkaloidlösungen gegen das polarisirte Licht aufmerksam gemacht (Annal. de Phys. et de Chim. 3. Sér. Tome 9. p. 213). Indessen müssen wir zugestehen, dass bei den kleinen Mengen dieser Gifte, welche wir meistens bei gerichtlich chemischen Untersuchungen zur Verfügung haben, es wohl schwer fallen dürfte, einen Weg zu finden, auf dem man aus jenen Lichtreactionen Vortheil ziehen könnte. Auch die

---

[1]) Vergl. Anleit. zur qualit. Analyse.

[2]) Mittheil. v. d. Geb. der rein u. angew. Chemie. Wien 1865. Ferner Brunner im Arch. f. Pharm. Bd. 2 (3 R.), p. 348 (1873).

Arbeit über diesen Gegenstand von Buignet[1]) liefert für unseren Zweck wenig Brauchbares. Mehr Erfolg darf man sich für die Zukunft von der Untersuchung einzelner Alkaloidniederschläge im polarisirten Lichte versprechen, eine Ansicht, die ich mit Helwig theile.

Die Fluorescenz der Lösungen ist bei zu wenig Alkaloiden vorhanden, als dass diese von allgemeinerer Bedeutung sein könnte. Sie kann benutzt werden, um z. B. Chinin und Conchinin von Cinchonin zu unterscheiden. Sehr auffällig soll sie in den Lösungen von Hesse's Chlorogenin sein.

Dagegen hat Helwig (a. a. O.) auf die Sublimirbarkeit vieler Alkaloide hingewiesen und die Formen des Sublimates beschrieben, auch die mikroskopischen Abbildungen einzelner Alkaloidverbindungen gegeben.

Wenn wir auch zugestehen müssen, dass, so wie Helwig seine Versuche angestellt hat, die Resultate nicht durchgängig befriedigen können, so müssen wir doch andererseits erkennen, dass hier eine Bahn eröffnet, von deren weiterer Verfolgung für die gerichtliche Chemie wesentliche Vortheile zu erwarten sind. Helwig macht über die Sublimirbarkeit folgender Alkaloide Mittheilungen.

Sublimirt wurden von ihm Veratrin und Solanin, Morphin, Strychnin und Brucin, Atropin, Aconitin. Von den Sublimaten sind die der beiden ersteren von Anfang an krystallinisch, die von Morphin, Strychnin und Brucin körnig, die der letzten drei werden in Tropfenform erhalten. Durch Berührung mit Wasser werden die Sublimate von Morphin, Strychnin und Atropin krystallinisch, durch Berührung mit Aetzammoniak die des Morphins und Strychnins. Verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure wandeln Morphin- und Strychninsublimat sofort, das Sublimat von Brucin, Atropin, Aconitin, Solanin, Digitalin nach einiger Zeit in krystallinische Salze um, verdünnte Chromsäurelösung dasjenige des Strychnins und Brucins (nach meinen Erfahrungen auch Narcein). Schon früher wurden Caffein, Theobromin, Cinchonin u. a. als sublimirbar erkannt[2]).

Es ist hier endlich auch noch auf die Krystallisationsverhältnisse der Alkaloide aufmerksam zu machen. Eine nicht geringe Menge derselben ist durch grosse Neigung zum Krystallisiren ausgezeichnet. Die Krystallform zeigt allerdings, je nach den Bedingungen unter denen die Abscheidung des Alkaloides erfolgte, mitunter Verschiedenheiten, es influirt z. B. die Beschaffenheit des Lösungsmittels auf die Form etc. Gerade diese Erfahrungen tragen dazu bei, die Erkennung des einen oder anderen Alkaloides zu erleichtern, wofür wir in den folgenden Bemerkungen bald Beispiele auffinden werden. Es ist das Verdienst Helwigs auch auf diese Verhältnisse nachdrücklich aufmerksam gemacht zu haben[3]).

§. 160. Auch für Glycoside, von denen eine nicht geringe Zahl in diesem Abschnitte besprochen werden, dürfte es zweckmässig sein, einige Eigenthümlichkeiten anzugeben, durch welche sie als solche erkannt werden können.

---

[1]) Journal de Pharm. et de Chim. T. 20, p. 252.

[2]) Die Mikrosublimation der Alkaloide ist in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Ich citire als besonders wichtig folgende Arbeiten. Guy im Pharmaceutical. Journ. u. Trans. V. 8, p. 718, V. 9, p. 10, p. 58, p. 106, p. 195, p. 370. — Waddington ibid. V. 9, p. 266 u. 409. — Stoddart ibid. p. 173. — Brady ibid. p. 234. — Ellwood ibid. V. 10, p. 152. — Sedgwick, Brit. Rev. V. 81, p. 262. Der Standpunkt, den ich in der Sache einnehme, ist schon in der Vorrede zur 1. Aufl. angedeutet. — Ich habe auch in der ersten Auflage dieses Buches die Frage nicht — wie Köhler in einem Referate der Zeitschr. f. ges. Naturwissensch. meint — ignorirt, wofür p. VI der Vorrede und p. 242 des Textes derselben Zeugniss ablegen.

[3]) Nachdem früher schon Hünefeld (Chem. d. Rechtspflege, Berlin 1823), Anderson (Pharm. Centralblatt f. 1848, p. 591), Taylor (On Poisons), Guy (Principles of forensic medicine), Briaud et Chaudé (Médicine legalé, Paris 1858) und Andere das mikroskopische Verhalten der Alkaloide und einzelner ihrer Verbindungen für die gerichtliche Chemie nutzbar zu machen versucht haben. Eine spätere sehr ausführliche Arbeit mit vielen Abbildungen verdanken wir Erhard, vergl. N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, p. 129, p. 193, p. 283, Bd. 26, p. 9 u. p. 129.

Vor allem muss auf die Eigenschaft dieser Körper aufmerksam gemacht werden, sich unter Einfluss von Fermenten, Säuren oder Basen zu spalten, so dass als eines der Spaltungsproducte Zucker auftritt. Diese Spaltung gelingt bei der Mehrzahl leicht, wenn sie nur eine Zeitlang bei Siedetemperatur mit sehr verdünnter Schwefelsäure (4—8 %) gekocht werden. Bei einigen ist concentrirtere Säure, auch Säure in alkoholischer Lösung anzuwenden, bei wenigen sind Alkalilösungen erforderlich.

Da die Körper sämmtlich Zucker als Spaltungsproduct liefern, so vermögen sie bei gewissen Reactionen, z. B. der bekannten Pettenkofer'schen Gallensäurenprobe diesen zu ersetzen. Man wird die Rothfärbung mit gallensaurem Natron und Schwefelsäure deshalb namentlich bei manchen (nicht allen) Glycosiden gebrauchen dürfen, welche nicht mit Schwefelsäure allein rothe Färbung annehmen. H. Brunner hat diese Reaction namentlich für Digitalin empfohlen, aber auch hinzugefügt, dass sie mit Amygdalin, Salicin, Phloricin, Quercitrin, Aesculin, Glycyrhizin eintritt, nicht aber mit Pikrotoxin, Colchicin, Atropin, Delphinin, Aconitin.

Im Uebrigen sind die meisten hier besprochenen Glycoside krystallinisch. Ueber ihre Löslichkeitsverhältnisse lässt sich nichts allgemein Gültiges aufstellen.

§. **161.** Kehren wir jetzt zu dem im §. 158 begonnenen Thema zurück und versuchen wir, auf Grundlage der vorgeführten Thatsachen einen Gang zur Erkennung der durch Ausschütteln zu isolirenden Gifte zu construiren. Es sei dabei ausdrücklich gesagt, dass man nur dann Veranlassung haben kann, diesen Gang vollständig durchzumachen, wenn man keinen bestimmten Körper zu berücksichtigen hat. Specielle auf nur ein oder einige Alkaloide etc. gerichtete Abscheidungsmethoden sind später in den betreffenden Abschnitten einzusehen.

I. Man extrahirt, wie oben beschrieben, das Object mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei einer Temperatur von 40—50^0 und zwar 2—3mal, colirt jeden Auszug nach einigen Stunden, presst gut aus und vereinigt später die Auszüge. Hat man den Rückstand von der Destillationsprobe zu verwerthen, so genügt es, nach dem Coliren den Rückstand mit Wasser einigemale auszuwaschen. Diese Behandlung wird, falls der bezeichnete Grad der Acidität eingehalten wurde, für die meisten Alkaloide nicht schädlich sein. Nur Solanin, Colchicin, Thebain und auch einige Glycoside — wenn man auf sie Rücksicht nehmen wollte — könnten allenfalls zerlegt werden. Sind sie zu erwarten, so nehme man lieber Maceration bei gewöhnlicher Temperatur und mit Essigsäure vor. Indessen habe ich mich überzeugt, dass wenigstens für die meisten Alkaloide, auch für Colchicin, Digitalin etc. keine üblen Einflüsse aus dem Erwärmen selbst auf 100^0 resultiren, wenn man nicht sehr grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt hat. Berberin ist zwar in reinem Wasser leichter löslich als in säurehaltigem, würde indessen bei der beträchtlichen Menge Flüssigkeit, die hier allmählig in Anwendung kommt,

vollständig in Lösung gehen. Piperin ist auch in säurehaltigem Wasser sehr schwer löslich, von ihm könnte ein Theil im unlöslichen Rückstande bleiben, und in diesem später aufgesucht werden[1]).

II. Man verdunstet die Auszüge bis zu beginnender Syrupconsistenz[2]), mengt den Rückstand mit 3—4fachem Volum Alkohol, macerirt 24 Stunden hindurch bei etwa 30°, lässt stark erkalten und filtrirt die fremden Stoffe, welche sich inzwischen abgeschieden haben, ab. Der Rückstand auf dem Filter wird mit Weingeist von 70 % Tr. ausgewaschen.

III. Vom Filtrate wird durch Destillation der Alkohol abgeschieden, der wässrige Rückstand wird in eine hinreichend grosse Flasche gegossen, abgekühlt, wenn nöthig mit etwas Wasser verdünnt und filtrirt. Er wird, sauer wie er ist, mit frisch rectificirtem Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt unter häufigem und anhaltendem Umschütteln. Nachdem sich die beiden Flüssigkeiten wieder abgesondert haben, wird der Petroleumäther abgehoben. Letzterer enthält gewisse Verunreinigungen (färbende Stoffe etc.), die vortheilhaft auf diesem Wege fortgeschafft werden. Er kann ausserdem nicht durch Destillation entfernte ätherische Oele, Carbolsäure, Pikrinsäure etc. sowie Piperin aufgenommen haben. Man wiederholt das Ausschütteln mit Petroleumäther, so lange als dieser etwas löst und verdunstet die Ausschüttelungen auf mehrere Uhrgläser.

Rückstand der Petroleumätherausschüttelung aus saurer Lösung.

1) Er ist krystallinisch.	2) Er ist amorph.	3) Er ist flüssig und starkriechend, ätherische Oele, Phenylsäure etc. (§. 46 u. §. 62).
a) Er ist gelblich und schwer flüchtig	a) Er ist fest.	
α) Die Krystalle lösen sich, mit concent. Schwefelsäure übergossen, mit hellgelber, später brauner und grünbrauner Farbe.	α) Concent. Schwefelsäure löst ihn sofort violett, später grünblau.	
Piperin (§. 195).	Bestandtheil der schwarzen Nieswurz (§. 223, Anm.).	
β) Die Lösung in Schwefelsäure bleibt	β) Sie löst ihn mit gelber Farbe, die	

[1]) Bei Untersuchung von Blut ist es häufig besser, zunächst auszutrocknen, zu pulvern und dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser zu extrahiren (vergl. „Beiträge zur gerichtl. Chemie“). Nur wenn die sogenannt flüchtigen Alkaloide zu erwarten sind, ist diese Modification zu unterlassen.

Das Coliren macht bei Verarbeitung des nicht ausgetrockneten Blutes sowie der Nerven- und Hirnsubstanz nicht selten Schwierigkeiten. Man kann statt seiner das Object durch Drücken mit einer Mörserpistille gleichmässig in der Flüssigkeit vertheilen und nach der Maceration sogleich Alkohol, dann aber das 5—6fache Volum der Mischung zusetzen.

[2]) In Fällen, wo Solanin, Thebain und sehr leicht zersetzliche Stoffe (Glycoside etc.) vermuthet werden, wird das Eindampfen des Auszuges besser unterlassen.

gelb, Cyankalium u. Kalilauge färben beim Erwärmen blutroth.	sich allmählig in Violettroth u. dann in Rehbraun umwandelt.
Pikrinsäure[1]) (§. 596).	Bestandtheil der Aconitpflanze und Zersetzungsproduct des Aconitins (§. 216).
b) Er ist farblos, leicht flüssig und starkriechend.	b) Er ist weich, scharfschmeckend und hautröthend.
Campher und ähnliche Stoffe (§. 48).	Capsicin (§. 326).

Man wird so hoffen können, die in 1 b, 2 und 3 bezeichneten Stoffe allmählig vollständig zu gewinnen, während das beim Piperin und der Pikrinsäure nicht erwartet werden kann.

IV. Die wässrige Flüssigkeit wird nun in gleicher Weise mit Benzin ausgeschüttelt, das abgehobene Benzin verdunstet. Zeigt der Verdunstungsrückstand Anzeichen eines Alkaloides, namentlich von Caffein, so behandelt man die wässrige Flüssigkeit mehrmals mit neuen Mengen Benzin, bis eine Probe des letztgewonnenen Benzinauszuges beim Verdunsten keinen nennenswerthen Rückstand mehr liefert. Die Benzinauszüge werden vereinigt, durch Schütteln mit destillirtem Wasser gewaschen[2]), wieder abgetrennt, filtrirt, vom Filtrate der grössere Theil des Benzins abdestillirt, der Rest der Flüssigkeit auf mehrere Uhrgläser vertheilt und verdunstet. Es muss Sorge getragen werden, dass falls durch das Filter ein Tropfen wässriger Flüssigkeit hindurchgegangen sein sollte, dieser nicht mit zur Verdunstung kommt.

Der Verdunstungsrückstand kann enthalten Caffein, Colchicin, Cubebin, Digitalin, Cantharidin, Colocynthin, Elaterin, Caryophyllin, Absynthiin, Cascarillin, Populin, Santonin etc. und Spuren von Veratrin, Delphinin, Physostigmin und Berberin.

Nach vorheriger Behandlung mit Petroleumäther kann auch ein Rest von Piperin und Pikrinsäure geblieben sein.

Rückstand der Benzinausschüttelung aus saurer Lösung.

1) Er ist krystallinisch.	2) Er ist amorph.
a) Deutlich ausgebildete farblose Krystallisation.	a) Farblose oder blassgelbliche Rückstände.

---

[1]) Ebenso Anilingelb und Styphninsäure (vergl. §. 285). Styphninsäure wird mit Cyankalium und Kalilauge braun.

[2]) Dieses und die später erhaltenen Waschwässer werden der ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeit zugemengt. Erhält dieselbe dadurch allmählig ein zu bedeutendes Volum, so werden sie durch Eindampfen im Wasserbade zuvor concentrirt. Sollte ein solches Concentriren nothwendig werden, wenn die Flüssigkeit (später) alkalisch gemacht ist, so muss die alkalische Reaction durch Zusatz von etwas Säure aufgehoben und nachdem die gehörige Concentration erreicht worden, durch Ammoniak wiederhergestellt werden.

α) Schwefelsäure löst die haarförmigen Krystalle farblos, Eindampfen mit Chlorwasser liefert einen Rückstand, der mit Ammoniak Murexidreactionen giebt.
Caffein (§. 192).

β) Schwefelsäure lässt die rhombischen Krystalle ungefärbt. Der Stoff zieht, in Oel aufgenommen und auf die Brust applicirt, Blasen.
Cantharidin (§. 312).

γ) Schwefelsäure lässt die schuppigen Krystalle anfangs ungefärbt, erst langsam stellt sich Röthung ein. Sie wirken nicht blasenziehend; warme alkoholische Kalilauge färbt vorübergehend röthlich.
Santonin (§. 309).

δ) Schwefelsäure löst die kugeligen Drusen gelborange und diese Lösung färbt sich mit Salpetersäure vorübergehend violett.
Caryophyllin (§. 326 u. 235).

ε) Schwefelsäure färbt die Krystalle fast schwarz, während sie selbst schöne rothe Farbe annimmt.
Cubebin (§. 196).

b) Krystalle blass bis rein gelb.

α) Piperin (vergl. III b. 1, a. α.).

β) Pikrinsäure (ib. β.).

γ) Kalilauge löst purpurn.
Aloëtin (§. 335 u. 332).

c) Meist nur undeutliche farblose Krystallisation.

α) Schwefelsäure löst grünbraun, Brom färbt diese Lösung roth,

α) Schwefelsäure löst anfangs gelb. Die Lösung wird später roth. Fröhde's Reagens färbt nicht violett.
Elaterin (§. 326).

β) Schwefelsäure löst roth. Fröhde's Reagens violettroth. Gerbsäure fällt nicht.
Populin (§. 194 Anm.).

γ) Schwefelsäure löst hochroth. Fröhde's Reagens schön kirschroth. Gerbsäure fällt gelbweiss.
Colocynthin (§. 326).

δ) Schwefelsäure färbt sich damit oft allmählig schön roth, während Gerbsäure nicht fällt.
Bestandtheil des Piments (§. 326 u. §. 235).

b) Reingelbe Rückstände.

α) Schwefelsäure löst gelb, diese Lösung wird auf Zusatz von Salpetersäure grün, dann schnell blau und violett.
Colchicin (§. 275).

β) Schwefelsäure löst unter Abscheidung eines violetten Pulvers. Kalilauge färbt roth. Schwefelammonium violett und beim Erhitzen indigblau.
Chrysamminsäure (§. 600 u. §. 286).

c) Grünlich bitterer Rückstand, der sich in conc. Schwefelsäure braun, in Fröhde's Reagens gleichfalls anfangs braun, dann vom Rande aus grün, blauviolett und endlich violett werdend, löst.
Bestandtheile des Wermuth, darunter Absinthiin (§. 326).

Ausserdem auch Quassin, Menyanthyn, Ericolin, Daphnin, Cnicin

Verdünnen mit Wasser wieder grün. Der Stoff verlangsamt die Action des Froschherzens.

Digitalin (§. 292).

β) Schwefelsäure löst orange, dann braun, endlich rothviolett. Salpetersäure löst gelb und Wasser scheidet aus letzterer Lösung eine Gallerte ab. Schwefelsäure und Brom färben nicht roth.

Gratiolin (§. 302).

γ) Schwefelsäure löst rothbraun. Brom ruft in dieser Lösung mitunter rothviolette Streifungen hervor. Es ist bei Fröschen unwirksam.

Cascarillin (§. 326).

d) Meist nur undeutlich gelbe Krystallisation. Schwefelsäure löst olivengrün. Die alkoholische Lösung giebt mit Jodjodkalium farblosen und grünschillernden krystallinischen Niederschlag.

Berberin (§. 197).

u. A., über die im Anhang gesprochen werden soll (§. 331).

Auch durch Benzin wird bei den meisten Stoffen nicht leicht eine völlige Erschöpfung der wässrigen Lösung erreicht werden.

V. Das Ausschütteln der wässrigen Lösung wird nun mit Chloroform fortgesetzt.

In Chloroform wandern vorzugsweise folgende Stoffe über: Theobromin, Narcein, Papaverin, Cinchonin, Jervin, ferner Pikrotoxin, Syringin, Digitalein, Helleborein, Convallamarin, Saponin, Senegin, Smilacin. Endlich gehen in dasselbe auch vom Benzin zurückgelassene Antheile der in IV genannten Körper, sowie Spuren von Brucin, Narcotin, Physostigmin, Veratrin, Delphinin ein. Die Verdunstung des Chloroformauszuges geschieht bei gewöhnlicher Temperatur auf 4—5 Uhrgläschen.

Rückstand der Chloroformausschüttelung aus saurer Lösung.

1) Der Rückstand ist mehr oder minder deutlich krystallinisch.

a) Er reagirt in schwefelsaurer Lösung gegen Jodjodkalium alkaloidisch.

α) Schwefelsäure löst ihn farblos und Chlor und Ammoniak geben keine Murexidreaction.

Cinchonin (§. 185).

2) Der Rückstand ist amorph.

a) Er wirkt in essigsaurer Lösung verlangsamend auf die Thätigkeit des Froschherzens oder bewirkt locale Anästhesie.

aa) Bewirkt nicht locale Anästhesie.

α) Schwefelsäure löst rothbraun. Brom macht die Lösung schön purpurfarben, Wasser wandelt in grün um. Salzsäure löst grünlichbraun.

Digitalein (§. 290).

β) Schwefelsäure löst ihn farblos. Chlor und Ammoniak geben wie beim Caffein eine Murexidreaction.

Theobromin[1]) (§. 193).

γ) Schwefelsäure färbt in der Kälte nicht, in der Wärme wird die Lösung blauviolett.

Papaverin (§. 242).

δ) Schwefelsäure löst schon in der Kälte blau.

Unbekannte Verunreinigung mancher käuflichen Papaverine (§. 242).

ε) Schwefelsäure löst anfangs graubraun, die Lösung wird in ca. $24^{h.}$ blutroth. Jodwasser färbt blau.

Narcein (§. 244).

β) Schwefelsäure löst gelb, dann braunroth, unter Wasseranziehung wird diese Lösung violett. Salzsäure löst beim Erwärmen roth.

Convallamarin (§. 297).

bb) Wirkt local anästhesirend.

α) Schwefelsäure löst braun. Die Lösung wird unter Wasseranziehung violett u. kann dann selbst mit 2 Volumen Wasser verdünnt werden, ohne die Färbung zu verlieren.

Saponin (§. 299).

β) Schwefelsäure löst gelb. Das Verhalten der Lösung beim Zusammenkommen mit Wasser wie beim vorigen. Wirkt schwächer, als das vorige und hinterbleibt beim Verdunsten seiner Chloroformlösung gelb.

Senegin (§. 300).

γ) Schwefelsäure löst braun und die Lösung wird mit wenig Wasser roth. Wirkt sehr schwach.

Smilacin (§. 301).

cc) Schwefelsäure löst schmutzig roth, Salzsäure in der Kälte rothbräunlich; letztere Lösung wird beim Kochen braun.

Bestandtheile des Niesswurz, darunter als Hauptmasse Jervin (§. 219 Anm.)

b) Er reagirt nicht alkaholisch.

b) Ist wirkungslos und wird durch Schwefelsäure blau, durch Fröhde's Reagens dunkelkirschroth. Salzsäure löst roth. Die Lösung wird beim Kochen farblos.

Syringin (§. 222).

α) Schwefelsäure löst schön gelb, mit Salpeter gemengt, dann durchfeuchtet mit Schwefelsäure und endlich mit conc. Natronlauge versetzt, färbt sich ziegelroth

Pikrotoxin (§. 303).

β) Schwefelsäure löst prächtig roth. Der Stoff wirkt verlangsamend

---

[1]) Aber nur, wenn in der Benzinausschüttelung kein Caffein vorhanden war. Ist in dieser Caffein nachgewiesen, so kann man sich der Schwerlöslichkeit des Theobromins in Wasser zur Unterscheidung von Caffeïn bedienen.

auf die Herzthätigkeit des Frosches.

Helleborein (§. 223 Anm. u. §. 298).

VI. Man lässt nochmaliges Ausschütteln der wässrigen Flüssigkeit mit Petroleumäther folgen, um den Rest des Chloroforms fortzunehmen, und übersättigt die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak.

Ich habe zwar beim Aconitin und Emetin beobachtet, dass ihre wässrigen Lösungen durch freies Ammoniak eine partielle Zersetzung erfahren können, indessen beweisen doch Controlleversuche, dass man selbst aus ammoniakalischer Lösung sehr kleiner Aconitin- und Emetinmengen noch recht befriedigende Reactionen erlangen kann.

VII. Man schüttelt die ammoniakalische wässrige Flüssigkeit mit Petroleumäther aus.

Früher habe ich gerathen, das Aufschütteln mit Petroleumäther bei etwa 40° vorzunehmen und dem Petroleumäther möglichst schnell, noch während er warm ist, wieder abzuheben. Es geschah dies in der Absicht, auch Strychnin, Brucin, Emetin, Chinin, Veratrin etc. durch dieses Fluidum fortzuschaffen. Nachdem ich mich überzeugt habe, dass eine vollständige Extraction mit Petroleumäther nicht oder schwer zu erreichen ist, dass sogar derselbe in einzelnen Fällen den Dienst völlig versagt, bin ich davon zurückgekommen. Ich empfehle, da ich die Petroleumausschüttelung wegen der flüchtigen Alkaloide nicht entbehren kann, kalt auszuschütteln und das Abheben nicht zu beeilen. Es werden dann nur kleine Mengen der bei gewöhnlicher Temperatur festen Alkaloide: Strychnin etc. aufgenommen und die grössere Menge derselben bleibt für die spätere Benzinbehandlung in der wässrigen Flüssigkeit.

Mit Rücksicht auf die flüchtigen Alkaloide empfielt es sich, zunächst nur einen Theil der Petroleumätherausschüttelung auf zwei Uhrgläschen zu verdunsten und zwar eine Portion unter Zusatz starker Salzsäure, eine zweite ohne denselben. Sowie bei denselben der Petroleumäther verflüchtigt ist, sieht man nach, ob die erste Portion Krystalle oder amorphe, die zweite aber eine riechende, flüssige Masse hinterlassen, die auf flüchtige Alkaloide deuten. Sollte sich als Rückstand auf beiden Uhrgläschen eine geruchlose, feste Masse finden, so wäre an Abwesenheit des flüchtigen und an Anwesenheit fester Alkaloide: Strychnin, Emetin, Veratrin etc. zu denken.

Rückstand der Petroleumätherausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

1) Er ist fest und krystallinisch.

a) Die Krystalle sind schwer flüchtig.

aa) Schwefelsäure löst farblos.

2) Er ist fest und amorph.

3) Er ist flüssig und riechend.

a) Auf mit Salzsäure benetzten Uhrgläschen hinterlässt er Krystalle.

aa) Ihre Lösung wird durch Platinchlorid nicht gefällt.

α) Chromsaures Kali färbt diese Lösung vorübergehend blau, dann roth.
Strychnin (§. 170).

β) Chromsaures Kali färbt dieselbe nicht blau. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt der Stoff Dalleiochin.
Chinin[1]) (§. 182).

b) Schwefelsäure löst gelb und die Lösung wird allmählig schön tiefroth.
Sabadillin (§. 223).

c) Die Krystalle sind leicht flüchtig.
Conydrin (§. 257).

α) Reinste Schwefelsäure löst fast farblos, salpetersäurehaltige roth, schnell orange werdend.
Brucin (§. 173).

β) Schwefelsäure löst gelb, tiefroth werdend.
Veratrin (§. 219).

γ) Schwefelsäure löst braungrün, Fröhde's Reagens roth, bald grün werdend.
Emetin (§. 201).

α) Die Krystalle der salzsauren Verbindung wirken auf das polarisirte Licht und sind meist nadel- und säulenförmig.
Coniin und Methylconiin (§. 257 u. 258).

β) Sie sind würfel- oder tetraëderartig.
Alkaloid des Capsicum (§. 268).

bb) Die Lösung des salzsauren Alkaloides wird durch Platinchlorid gefällt.
Sarracinin (§. 266).

b) Der Rückstand des salzsauren Alkaloides ist amorph oder erst bei weiterer Zersetzung krystallinisch werdend.

aa) Seine verdünnte wässrige Lösung wird durch Platinchlorid gefällt.

α) Das salzsaure Salz möglichst schnell mit Fröhde's Reagens behandelt giebt nach etwa 2^m tiefviolette Lösung, die allmählig abblasst.
Lobeliin (§. 261).

β) Das salzsaure Salz riecht nach Nicotin und wird mit Fröhde's Reagens gelblich, erst nach 24^h blassröthlich.
Nicotin (§. 255).

γ) Das salzsaure Salz ist geruchlos, auch die freie Base riecht nur schwach anilinartig.
Spartein (§. 262).

[1]) Nicht immer sind die Krystalle deutlich ausgebildet.

bb) Der Stoff wird aus verdünnter Lösung durch Platinchlorid nicht gefällt.

α) Seine Petroleumätherlösung giebt mit einer Lösung von Pikrinsäure in Petroleumäther keine Trübung, sie hinterlässt aber, mit derselben gemengt, beim Verdunsten Krystalle (meist dreiseitige Platten).

Trimethylamin (§. 29 u. 263).

β) Seine Petroleumätherlösung giebt in gleicher Weise behandelt, erst beim Verdunsten moosartige Krystallisationen. Der Stoff wird mit Chlorkalklösung blau, ebenso mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat blau.

Anilin (§. 269).

γ) Das Alkaloid riecht nicht nach Trimethylamin und wird durch Chlorkalk resp. Schwefelsäure-Kaliumbichromat nicht gefärbt.

Flüchtiges Alkaloid des Piments (§. 268, Anm.).

VIII. Die ammoniakalische wässrige Lösung wird durch Benzin ausgeschüttelt.

In den meisten Fällen wird man von der sauren wässrigen Flüssigkeit den Petroleumäther, das Benzin und Chloroform sich leichter trennen sehen, als von der ammoniakalischen. Namentlich das Benzin (und Chloroform) macht hier mitunter Schwierigkeiten, ein Umstand, der vielleicht Manchen von der Benutzung meiner Methode abgeschreckt hat. Ich kann indessen behaupten, dass ich nie eine Flüssigkeit untersucht habe,

bei der ich nicht eine vollständige Trennung von Benzin und Wasser erreicht hätte. Ist die obenstehende Benzinschicht auch zunächst völlig gallertartig und emulsiv, so nehme ich das darunter befindliche Wasser soweit möglich mit der Pipette fort, mische dem Benzin einige Tropfen abs. Alkohols hinzu und bringe aufs Filter. In der Regel geht dann zunächst nur Wasser durch, ist aber die grössere Menge desselben abgeflossen, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo man aus der auf dem Filter befindlichen Gallerte beim Umrühren völlig klares, dünnflüssiges Benzin hervortreten sieht, welches leicht durch das Filter geht. Indem man von Zeit zu Zeit das Umrühren der Gallerte wiederholt, sieht man diese auf ein Minimum zusammenschrumpfen und das klare Benzin abfiltriren. Ich filtrire meistens in eine Glashahnbürette, aus der ich schliesslich das mit durchgegangene Wasser vom klaren Benzin ablaufen lasse.

An das Benzin werden von wichtigeren Alkaloiden folgende abgegeben: Strychnin, Methyl- und Aethylstrychnin, Brucin, Emetin, Chinin, Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Aconitin, Nepalin, das Alkaloid des Aconitum Lycoctonum, Aconellin, Napellin, Delphinin, Veratrin, Sabatrin, Sabadillin, Kodein, Thebain, Narcotin.

Rückstand der Benzinausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

1) Er ist meistens krystallinisch.

a) Schwefelsäure löst ihn farblos u. die Lösung wird weder beim Stehen, noch auf Zusatz von Salpetersäure gefärbt.

aa) Es wirkt bei Katzen pupillenerwiternd.

α) Platinchlorid fällt die wässrige Lösung nicht. Die Schwefelsäurelösung zeigt beim Erwärmen eigenthümlichen Geruch.

Atropin (§. 208).

β) Platinchlorid in der gerade nöthigen Menge angewendet fällt.

Hyoscyamin (§. 209).

bb) Er wirkt nicht pupillenerweiternd.

α) Die Schwefelsäurelösung wird mit Kaliumbichromat blau.

αα) Der Stoff wirkt bei Fröschen Tetanus erzeugend.

Strychnin (§. 170).

ββ) Er wirkt bei Fröschen verlangsamend auf die Respiration.

Aethyl- u. Methylstrychnin (§. 170).

2) Er ist meistens amorph.

a) Reinste Schwefelsäure löst farblos oder blassröthlich oder gelblich.

α) Die Lösung wird durch Salpetersäure sofort roth, dann schnell orange.

Brucin (§. 173).

β) Die Lösung wird allmählig bräunlichroth, der Stoff wird mit Chlorkalksolution roth gefärbt, er wirkt pupillenverengernd.

Physostigmin (§. 224).

β) Schwefelsäure und Kaliumbichromat färben nicht blau.

αα) Die schwefelsaure wässrige Lösung fluorescirt und giebt die Dalleiochinreaction.

Chinin u. Conchinin (§. 182 u. 184). (Letzteres ist in Petroleumäther noch viel schwerer löslich als Chinin).

ββ) Die Lösung fluorescirt nicht.

Cinchonin (§. 185).

b) Schwefelsäure löst anfangs farblos, die Lösung nimmt beim Stehen rosa, oder violettbläuliche, auf Zusatz von Salpetersäure blutrothe oder bräunliche Färbung an.

α) Eine Lösung in verdünnter Schwefelsäure wird beim Erhitzen allmählig tiefblutroth und dann erkaltet, mit Salpetersäure violett. Die wässrige schwefelsaure Lösung wird durch Ammoniak gefällt.

Narkotin (§. 237).

β) Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure wird beim Erhitzen meistens schön blau[1]). Ueberschüssiges Ammoniak fällt nicht aus verdünnter wässriger Lösung.

Kodein (§. 239).

c) Schwefelsäure löst gelb.

α) Die Lösung bleibt beim Stehen gelb.

Acolyctin (§. 218).

β) Sie wird prachtvoll roth.

Sabadillin (§. 223).

b) Reine Schwefelsäure löst gelb und die Lösung wird später schön roth. (Beim Delphinin schneller und mehr dunkelkirschroth).

α) Die Salzsäurelösung wird beim Erhitzen roth.

αα) Der Stoff bewirkt bei Fröschen Brechreiz, in grösseren Dosen Tetanus.

Veratrin (§. 219).

ββ) Er ist fast wirkungslos bei Fröschen.

Sabatrin (§. 223).

β) Die Salzsäurelösung wird beim Erhitzen nicht roth.

Delphinin[2]) (§. 250).

c) Reine Schwefelsäure löst gelb und die Lösung wird später rothbraun, allmählig violettroth.

α) Der Stoff wirkt bei Fröschen schon in kleinen Dosen lähmend, mitunter bei Katzen pupillenerweiternd. Aether löst ihn schwer.

Nepalin (§. 218).

β) Er wirkt viel schwächer, meist nicht pupillenerweiternd und ist äusserst leicht löslich in Aether.

Aconitin (§. 214).

---

[1]) Mitunter nur grün-braun.

[2]) Wenigstens das, was wir bisher für Delphinin halten, reagirt so. Vielleicht dass übrigens reines Delphinin nur braune Schwefelsäurelösung geben würde und die rothe Färbung durch Beimengungen von Staphisagrin bedingt sind.

γ) Er wirkt sehr schwach, nicht pupillenerweiternd und ist in Aether schwer löslich.

Napellin (§. 215).

d) Schwefelsäure löst sogleich tiefrothbraun.

Thebain (§. 241).

d) Schwefelsäure löst dunkelgraubraun und die Lösung wird schon nach wenigen Secunden schön blutroth.

Alkaloidischer Stoff aus Aconitum Lycoctonum (§. 215).

e) Schwefelsäure löst sogleich blau.

Begleiter der Papaverins (§. 242).

e) Schwefelsäure löst braungrün, Fröhde's Reagens roth, schnell grün werdend.

Emetin (§. 201).

IX. Ausschütteln der ammoniakalischen wässrigen Lösung mit Chloroform.

Extrahirt die Reste des Cinchonins und Papaverins, Narcein und geringe Mengen Morphin auch einen alkaloidischen Bestandtheil des Schöllkrautes [1]).

Rückstand der Chloroformausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

a) Schwefelsäure löst in der Kälte farblos.

aa) Die Lösung färbt sich auch beim Erwärmen wenig.

α) Sie wird aber, nachdem sie wieder erkaltet ist, mit Salpetersäure blauviolett. Eisenchlorid bläuet den Stoff, Fröhde's Reagens löst ihn sogleich violett.

Morphin (§. 232).

β) Sie wird auch mit Salpetersäure nicht gefärbt, auch ist der Stoff gegen Eisenchlorid indifferent.

Cinchonin (§. 185).

bb) Die Lösung wird in der Wärme blauviolett.

Papaverin (§. 242).

b) Schwefelsäure löst grau-braun und die Lösung wird beim Stehen blutroth.

Narcein (§. 244).

c) Schwefelsäure löst blauviolett.

Alkaloidischer Bestandtheil des Schöllkrautes (§. 248 Anm.).

X. Ausschütteln der ammoniakalischen wässrigen Flüssigkeit mit Amylalkohol.

Ausser Morphin und Solanin, sowie Salicin, sind auch noch die Reste des Convallamarins, Saponins, Senegins und Narceins zu beachten.

Rückstand der Amylalkoholausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

a) Schwefelsäure löst in der Kälte farblos.

Morphin (siehe oben).

---

[1]) Vergl. pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 6, p. 71.

b) Schwefelsäure löst hellgelb-röthlich und die Lösung wird bräunlich. Jodwasser färbt tiefbraun. Die alkoholische Solution gelatinirt.

Solanin (§. 280).

c) Schwefelsäure löst grau-braun, blutroth werdend.

Narcein (siehe oben).

d) Schwefelsäure löst gelb, dann braun-roth, unter Wasseranziehung violett werdend.

α) Salzsäure löst beim Erwärmen roth. Herzstillstand in der Systole.

Convallamarin (§. 297).

β) Salzsäure färbt meist nicht.

Saponin (§. 299).

γ) Wie das vorige nur schwächer wirkend.

Senegin (siehe auch oben).

e) Schwefelsäure löst sogleich rein roth. Erwärmen mit Schwefelsäure und Kalibichromat entwickelt Geruch nach salicyliger Säure.

Salicin (§. 194 Anm.).

XI. Austrocknen der wässrigen Flüssigkeit mit Glaspulver, Extraction des geriebenen Rückstandes mit Chloroform.

Der Rückstand der ersten Chloroformauszüge wirkt verlangsamend auf die Respiration des Frosches, der Rückstand des zweiten und dritten Chloroformauszuges wird durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat blau, dann dauernd roth. Ein anderer Theil dieser Rückstände wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure roth.

Curarin (§. 177).

Ich habe im Voraufgehenden den Gang angegeben, nach welchem ich bei gerichtlich-chemischen Arbeiten auf die hier concurrirenden Gifte untersuchen würde. Der Sachverständige wird erkennen, dass ich mich bemühe, mit möglichst wenig Material und mit einigen wenigen Reagentien über Gegenwart oder Abwesenheit einer grösseren Anzahl von Stoffen Aufschluss zu erlangen. Dass er nicht für alle Eventualitäten sicheres Arbeiten gestattet[1]), ist mir bekannt.

Einen anderen Gang der Untersuchung, welcher sich mehr an die durch Aufnahme des Chloroforms modificirte Stas'sche Methode anschliesst, hat Otto in der 5. Aufl. seiner Ausmittel. v. Giften. Auch Kastorp hat[2]) einen solchen aufgestellt, bei welchen er ausserdem noch den Essigäther verwendet. Schon deshalb, weil der von mir vorgeschlagene Gang der Untersuchung die grösste Anzahl von Giften berücksichtigt, gebe ich ihm den Vorzug.

Ferner muss ich mich für die Methode der Abscheidung, bei welcher Petroleumäther, Benzin und Chloroform in Anwendung kommen, aussprechen, weil man nach ihr die Mehrzahl der ausschüttelbaren Gifte

[1]) Vergl. auch „Beitr. z. gerichtl. Chem.", p. 294.

[2]) Jahresb. d. Pharm. f. 1874.

gewinnt, ohne befürchten zu müssen, dass man mit ihnen Körper isolire, welche wie Alkaloide reagiren und welche erst als Produkt eines in normalen Körperbestandtheilen sich vollziehenden Fäulnissprocesses entstehen. Dass man durch Aether solchen Stoff aus Körpertheilen isoliren kann, beweisen Mittheilungen von Jones (s. Anm. zu §. 182), Felletár, Schwanert u. A.[1]). Petroleumäther und Benzin isoliren denselben nach meiner Erfahrung nicht, Chloroform nur spurweise; erst Amylalkohol löst ihn reichlicher. Da es sich aber bei der Amylalkoholausschüttelung nur noch um wenige Stoffe handelt, die sich durch Schwerlöslichkeit in Aether von dem Fäulnissalkaloide unterscheiden, so ist hier der störende Einfluss desselben sehr gering (s. auch Anm. 1, zu §. 179).

§. **162.** Hat man bei einer Untersuchung auf Alkaloide oder Bitterstoffe solche gefunden, so muss als Corpus delicti ein Theil derselben eingereicht werden.

§. **163.** Eine quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Giftes, so wünschenswerth sie sein mag, muss für die meisten Fälle unterbleiben, da das zu geringe Quantum dieselbe nicht gestattet, oder weil uns genaue Methoden für solche Bestimmungen meist noch fehlen. Dort, wo von einer quantitativen Bestimmung einigermaassen Erfolg zu erwarten ist, werde ich es andeuten und auch auf die Bestimmungsmethoden hinweisen. Ist man sicher, dass man bei der Abscheidung des Alkaloides einer gewogenen Menge des Objectes alle Fehlerquellen möglichst vermieden hat, so wird man natürlich annähernd die Menge des abgeschiedenen Alkaloides durch Wägung feststellen können und das Resultat letzterer im Protokoll anmerken.

Charakteristische Eigenschaften der wichtigeren alkaloidischen und glycosidischen Stoffe.

Die Strychnosalkaloide: Strychnin und Brucin.

§. **164.** Diese Alkaloide sind als vorzüglichst wirksame Principien verschiedener Droguen aus der Familie der Strychneae und einzelner aus denselben dargestellter Präparate erkannt. Unter den dem Publikum besonders leicht zugänglichen Droguen, die sich durch Gehalt an diesen Alkaloiden auszeichnen, sind vor Allen die Samen der Strychnos nux vomica L. (Krähenaugen, nuces vomicae) zu nennen, bei denen der Gehalt an Strychnin und Brucin von mir[2]) zu resp. 1,167 und 1,121 $^0/_0$ festgestellt worden. Ferner sind beachtenswerth die Rinde derselben Pflanze (falsche Angusturarinde), in der übrigens neben etwa 2,4 $^0/_0$ Brucin nur kleine Mengen von Strychnin vorkommen, die Samen der Strychnos Ignatii Berg (fabae St. Ignatii), in denen ich 1,39 $^0/_0$ Alkaloid und zwar zum grössten Theil Strychnin fand, das Holz der Strychnos colu-

[1]) Vergl. Jahresb. d. Pharm. für 1874.
[2]) Pharm. Zeitschr. f. Russland Jahrg. 4, p. 233.

brina L. (lignum colubrinum), die Wurzelrinde der Strychnos Tieuté Leschenault und das daraus angefertigte (japanische) Pfeilgift [1]) (Upas Tieuté). Auch in anderen Pfeilgiften hat man Strychnin nachgewiesen [2]). Von pharmaceutischen Präparaten, die durch Strychnin- resp. Brucingehalt ihre Wirksamkeit erlangen, sind namentlich die aus den Krähenaugen angefertigten, die Tinctura, das Extractum alkoholicum und aquosum nucum vomicarum zu nennen [3]). Uebrigens sind auch die reinen Alkaloide in der Medicin angewendet und durch den Handel zugänglich, ebenso einzelne ihrer Salze, namentlich das essigsaure, salpetersaure und schwefelsaure Strychnin. Zu technischen Zwecken ist nur das Strychnin benutzt und auch dies nur vorzugsweise als Gift für Ratten, Wölfe etc. Seiner starken Bitterkeit halber hat man, namentlich in England, versucht, das Strychnin zum Bittermachen dem Biere zuzusetzen und ein solcher Zusatz mag auch noch diesen Augenblick, besonders beim Londoner Porter, hie und da nachweisbar sein.

Im Ganzen kommen neuerdings nicht selten Vergiftungen mit dem Strychnin vor. Brucin allein ist wohl noch nie in der Praxis, in der Absicht eine Vergiftung aufzuführen, benutzt worden. Seiner bei weitem schwächeren Wirkung halber qualificirt es sich schon sehr wenig dazu.

Die Existenz anderer Alkaloide in der Brechnuss wird bestritten.

§. **165.** Das Strychnin kann als ein der furchtbarsten Gifte bezeichnet werden, welche wir kennen. Schon sehr kleine Dosen desselben reichen hin, um in kurzer Zeit den Tod herbeizuführen, gleichgültig ob sie vom Darm aus wirken oder ob sie ins Unterhautzellgewebe oder ins Blut injicirt waren. Ueber die Art der Wirkung ist wenig Positives bekannt. Dass vom Darme aus ein sehr schneller Uebergang des Giftes anzunehmen, ebenso dass wenigstens ein Theil desselben durch den Harn aus dem Körper abgeschieden werde, steht fest [4]). Meine Erfahrung über diesen Gegenstand

---

[1]) Dem Mankopf einen Alkaloidgehalt von 60—62 % zuspricht. Wiener med. Wochenschr. Jahrg. 1862, Nr. 30 u. 31 (ibid. auch eine Vergiftung mit diesem Pfeilgifte).

[2]) So z. B. in der Akazga. Vergl. N. Repert. f. Pharm. Bd. 17, p. 367.

[3]) Ueber den Gehalt dieser an Alkaloid vergl. meine „Werthbest. starkwirkender Droguen".

[4]) Wenn man nicht immer bei einschlägigen Versuchen das Gift nachweisen konnte, so trägt daran sicher häufig die zur Abscheidung benutzte Methode, mitunter auch wohl der Umstand Schuld, dass man zu früh oder zu spät excernirten Harn in Untersuchung nahm. Diese Einwürfe muss ich namentlich gegen die Arbeit Cloetta's machen. Vergl. Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 35, p. 369. Cloetta liess im Wesentlichen die zu untersuchenden Flüssigkeiten (Blut, Harn, wässrige Gewebsauszüge) wenn nöthig durch Erhitzen vom Eiweiss befreien, durch Bleiessig fremde Stoffe fällen, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleien und dann verdunsten. Der Rückstand wurde gelöst, mit Ammoniak übersättigt, nach 24stündigem Stehen mit doppeltem Volum Chloroform ausgeschüttelt, das abgetrennte Chloroform verdunstet. Der Rückstand wurde in (salpeter)saurem Wasser gelöst, das Strychnin durch doppeltchromsaures Kali präcipitirt und der Niederschlag an seiner Krystallform und seiner Schwefelsäurereaction als Strychnin

lässt vermuthen, dass das Strychnin sehr schnell dem Blute entzogen und in der Leber zurückgehalten werde, von wo aus es nur sehr langsam wieder in die allgemeine Circulation gelangt, um mit dem Harn aus dem Körper entfernt zu werden. Es lässt sich wenigstens bei Hunden und Katzen nicht dafür einstehen, dass man, selbst wenn der Tod bald nach Darreichung des Giftes erfolgt, im Blute oder den blutreichen Organen (ausschliesslich der Leber) das Gift nachweisen könne. Bei Versuchen, die unter meiner Leitung angestellt wurden, erhielt G. P. Masing bald ein positives, bald ein negatives Resultat, ohne Anhaltspunkte für eine Erklärung dieser Verschiedenheiten zu gewinnen. Bei mehrtägigem Gebrauch möglichst grosser Dosen konnten wir bei Hunden in den ersten Tagen kein Strychnin aus dem Harne wiedergewinnen, später aber fanden sich, auch wenn die Zufuhr sistirt worden, mehrere Tage lang nachweisbare Mengen in diesem Excret. In der Leber fand sich das Gift, auch wenn des Thier noch mehrere Tage hindurch nach der Darreichung gelebt hatte. Unsere Erfahrungen stimmen mit früher von Husemann gewonnenen Resultaten überein. Ich kann dringend zur Untersuchung der Leber anrathen, wo Strychninvergiftung vermuthet wird. Es ist ja auch bekannt, dass Herapath das Gift in der Leber, im Blute, Herzen und Harne nachgewiesen hat. In der Milch vergifteter Thiere ist es gleichfalls dargethan. Bei Untersuchung des ganzen Hirnes konnten wir kein Strychnin finden. Gay[1]) hat, einer vorläufigen Mittheilung zufolge, in einzelnen Theilen des Centralnervensystemes Strychnin nachgewiesen, z. B. in der pons Varolii, der medulla oblongata etc., und dort habe ich es später[2]) gleichfalls sowohl bei Menschen wie bei Thieren dargethan.

Bei Strychninvergiftungen an Hunden und Katzen, bei denen der Tod nach etwa einer halben Stunde eintrat, konnten wir das Gift über die ganze obere Hälfte des Dünndarmes hinaus verfolgen.

Bei schnell tödtlich endender Vergiftung nach subcutaner Injection von essigsaurem Strychnin vermochten wir es in der Leber und im Blute mitunter nicht nachzuweisen. Dieses verdient um so mehr Beachtung, als, wie schon oben gesagt, Strychnin als Hauptbestandtheil einzelner (asiatischer) Pfeilgifte gelten kann.

Unter den Symptomen, die nach Genuss grösserer Dosen von Strychnin eintreten, sprechen die tetanischen Krämpfe für eine Affection des Nervensystems, die sich namentlich auf die Nerven der willkürlichen Muskeln erstreckt. Wirklich nachweisbare Veränderungen hat man nach dem Tode in diesen Partien nicht auffinden können, überhaupt sind ausser der Blut-

---

erkannt. C. konnte in 650 CC. Harn nur $^1/_{20}$ Gran, nicht mehr $^1/_{40}$ Gran nachweisen, was offenbar für eine geringe Empfindlichkeit seiner Methode spricht.

1) Med. Centralbl. f. 1866.

2) Beitr. z. gerichtl. Chem. p. 185. — Vergl. auch Masing „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Strychnins und Veratrins“ Dissert. Dorpat 1868, ferner Pander „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Brucins etc.“ Dissert. Dorpat 1871.

überfüllung des Herzens, der grossen Gefässe, der Lungen, Hirnhäute und des Rückenmarks, sowie der schnell eintretenden Todtenstarre (die übrigens auch bei Cholerakranken vorkommt) wenig Anhaltspunkte vorhanden, die bei der Section auf eine Vergiftung mit Strychnin deuten. Brucin wirkt im Ganzen dem Strychnin ähnlich, nur weit schwächer. Vergl. darüber eine Arbeit von Abée und Falk[1]). Bei Vergiftungen untersuche man dieselben Organe wie bei Strychninleichen.

§. **166.** Die Abscheidung des Strychnins bei einer Vergiftung kann sowohl nach der oben mitgetheilten Stas'schen, wie der Erdmann-Uslar'schen Methode erfolgen. Für die erstere ist beachtenswerth, dass Strychnin, namentlich wenn es aus der amorphen in krystallinische Modification übergegangen, nicht sehr leicht löslich in Aether ist, und dass man deshalb grössere Massen Aether anwenden muss, wenn man sicher sein will, alles Strychnin zu gewinnen. Besonders empfehle ich für die Abscheidung des Strychnins das Benzin. Nach der früher von mir empfohlenen Methode konnten wir noch 0,00015 Gran Strychnin in 10—12 Unzen Harn nachweisen; später habe ich noch viel geringere Mengen auffinden können. Uebrigens kann sehr vortheilhaft auch Chloroform angewendet werden; Petroleumäther löst weniger, doch ist er brauchbar, um bei der Abscheidung eine Anzahl anderer Alkaloide, die in Chloroform, Benzin, Amylalkohol und Aether löslich sind, auszuschliessen.

§. **167.** Janssens[2]) hat eine für das Strychnin berechnete Veränderung der Stas'schen Methode vorgenommen. Dieselbe besteht in Folgendem. Das verkleinerte Object wird mit doppeltem Volum starken Alkohols und mit 2 Gramm Weinsäure (auf wie viel des Objektes?) versetzt und bei 70° C. digerirt. Der kalt gewordene Auszug wird filtrirt, das Filtrat bei niedriger Temperatur eingeengt und später der während des Verdunstens sich ausscheidende fettige und schleimige Stoff abfiltrirt, die Flüssigkeit endlich fast zur Trockne gebracht (man könnte das vortheilhaft unter Zusatz von Glaspulver vornehmen). Der Rückstand wird in wasserfreiem Alkohol vertheilt, 24 Stunden damit macerirt, filtrirt, das Filtrat verdunstet. Die hier bleibende Masse wird in 25—30 CC. destillirten Wassers aufgenommen und mit 2 Gramm sehr fein gepulverten kohlensauren Natrons versetzt, und wenn hiebei eine Abscheidung fremder Stoffe erfolgen sollte, schnell filtrirt, Das Strychnin soll mit Hülfe der freien Kohlensäure gelöst bleiben, aber beim Erhitzen des Filtrates, in dem Maase als diese sich verflüchtigt, ausgeschieden werden. Man filtrirt durch ein Filter aus schwedischem Filtrirpapier, löst den Rückstand auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure (1:200), neutralisirt die durchgelaufene Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und schüttelt mit der 6fachen Menge Aether. Mit dem Rückstande nach dem Verdunsten des abgehobenen Aethers werden die weiteren Reactionen angestellt. Ich halte diese Methode nicht für empfehlenswerth.[3]).

§. **168.** Von anderen Methoden für die Abscheidung des Strychnins ist auch diejenige von Graham und Hofmann[4]) zu nennen. Ursprünglich darauf

---

[1]) Ueber den Einfluss des Brucins auf den thierischen Organismus. Dissert. Marburg 1864 u. Ztschr. f. ger. Med. Jahrg. 1875, Nr. 2.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie. Jahrg. 4, p. 48.

[3]) Vergl. hierüber Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 5, p. 85.

[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 83, p. 39. Die zur Ausführung des Versuches nöthige Kohle stellt man sich aus Blut dar, welches man eintrocknet und

berechnet, Strychnin im Biere aufzusuchen, wurde sie später von Macadam[1]) u. A. auch zur Abscheidung dieses und anderer alkaloidischer Gifte aus Thierleichen etc. benutzt. Man macerirt die zu untersuchende neutrale oder schwachsaure Flüssigkeit (sind feste oder Gemenge flüssiger und fester Stoffe vorhanden, so muss unter Zusatz von oxalsäurehaltigem Wasser macerirt, dann colirt, aufgekocht, wieder colirt und die Colatur in Arbeit genommen werden) mit Thierkohle (auf 1 Lit. Flüssigkeit 30 Gramm) 12—24 Stunden lang und zwar unter häufigem Umschütteln. Man filtrirt dann, wäscht die Kohle zweimal mit Wasser aus, spült dieselbe später mit 90% Weingeist (120—130 CC.) vom Filter in eine Kochflasche, kocht mit diesem ½ Stunde lang, indem man durch eine lange Glasröhre, die man in den die Flasche verschliessenden Kork eingesetzt hat, dafür sorgt, dass der abdunstende Weingeist wieder condensirt werde und in die Flasche zurückfliesse. Später filtrirt man kochend heiss, destillirt vom Filtrate den Weingeist ab, setzt zum wässrigen Rückstande Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und schüttelt mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Strychnin so rein, dass man weiter darauf prüfen kann. Wie ersichtlich, beruht diese Methode darauf, dass das Alkaloid und seine Salze durch die Thierkohle aus wässriger Lösung absorbirt werden, und dass die Kohle dieselben an heissen Alkohol wieder abgiebt. Wenn ich zugebe, dass die Methode bei der Untersuchung auf Strychnin recht befriedigende Resultate geben kann, so dürfte dieselbe doch für einen grossen Theil der sonstigen Alkaloide sich nicht so brauchbar gestalten. Auch kann immerhin nicht geläugnet werden, dass, jenachdem die mit Thierkohle zu behandelnde Flüssigkeit mehr oder minder fremde Stoffe (namentlich freie Säure) enthält, jenachdem die Kohle bei höherer oder niederer Temperatur dargestellt worden, die Absorption des Strychnins eine mehr oder minder vollständige sei. Aus diesen Gründen möchte ich die Methode namentlich weniger Geübten nicht empfehlen.

§. **169.** Auch denjenigen Methoden, bei denen man Strychnin und andere Alkaloide mit Hülfe von Bleioxydhydrat, basisch essigsaurem Bleioxyd, Sublimat und ähnlichen Verbindungen der schweren Metalle präcipitirt, kann ich nicht das Wort reden.

§. **170.** Hat man nach der einen oder andern Methode ein Alkaloid abgeschieden, so ist die nächste Frage, wie man dasselbe als Strychnin erkennen kann.

Das Strychnin krystallisirt aus alkoholischer und ätherischer, auch aus der Lösung in Amylalkohol, Chloroform, Petroleumäther oder Benzin leicht in Formen des rhombischen Systems; meist in vierseitigen Säulen mit verschiedenartigen Zuspitzungen. Es ist weiss, luftbeständig; löst sich nach Pelletier[2]) in 6667 Th. kalten und 2500 kochenden Wasser. Gegenwart von freiem Ammoniak soll die Löslichkeit in Wasser ebensowenig vermehren als Anwesenheit von etwas Aetzkali. In absolutem Alkohol fand Merck das Strychnin unlöslich; Weingeist von 0,936 sp. Gew. soll nach Merck in der Kälte 0,415%, Weingeist von 0,863 sp.

---

bei möglichst niederer Temperatur verkohlt. Man laugt später die gepulverte verkohlte Masse mit heissem Wasser, dann mit mässig concentrirter heisser Salzsäure und endlich wieder mit Wasser aus, trocknet und erhitzt die Masse endlich noch einmal im wohlverschlossenen Tiegel bis zu dunkler Rothgluth. Das Pulver muss heiss in gut verschliessbare Gläser gefüllt und gut verschlossen aufbewahrt werden.

[1]) Pharmaceutical Journ. and Trans. T. 16, p. 120 u. 160.

[2]) Es ist, wenn nicht Besonderes gesagt wird, hier und bei den folgenden Angaben immer von dem krystallisirten Strychnin die Rede, wie dasselbe für gewöhnlich vorliegt.

Gew. nach Wittstein in der Kälte 0,833 %, bei der Siedehitze 10 % lösen; Weingeist von 0,815 sp. Gew. löst nach meinen Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur 0,936 %. Käuflicher Aether löst nach meinen Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur 0,08 %, in absolutem ist es unlöslich; Amylalkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,55 %, Benzin 0,607 % seines Gewichtes. Chloroform[1]) soll nach Schlimpert 14,3 %, nach M. Pettenkofer 20 % aufnehmen, Glycerin nach Cap und Garrot 0,33 %. Die alkoholische Lösung des reinen Strychnins ist links drehend $[\alpha]$ r = 132,08° bis 136,78°, die sauren Lösungen lenken bedeutend weniger ab. Alle Lösungen des Strychnins haben den für dasselbe charakteristischen bittern Geschmack (auch die kalt bereitete wässrige, selbst wenn dieselbe noch mit dem 100fachen Quantum Wasser verdünnt ist[2]). Die Lösungen in Alkohol bläuen gerötheten Lackmus. Der Sublimirbarkeit des Strychnins ist schon früher erwähnt worden. Rasch erhitzt, verkohlt es oder verbrennt unter Rücklassung voluminöser Kohle.

In verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, in den wässrigen Lösungen der Oxal-, Weinsäure etc. löst sich Strychnin leicht, indem es die Säure vollständig neutralisirt. Aus seinen Lösungen wird das Alkaloid durch Ammoniak (nach kurzer Zeit) durch Kalihydrat, Natronhydrat etc. gefällt und zwar krystallinisch. Ueberschuss von Ammoniak löst anfangs etwas, aber bald fällt das Alkaloid krystallinisch aus. Setzt man zu stark saurer Lösung kohlensaure oder doppeltkohlensaure Alkalisalze, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag (weil Strychnin in kaltem kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist), in der Wärme fällt das Strychnin aus. (Vergl. §. 167). Die Salze des Strychnins sind farblos, wenn die Säure keine besondere Farbe bedingt. Das Nitrat ist in 50 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser löslich, das Sulfat in ca. 10 Theilen, das Acetat und Chlorid noch leichter löslich.

Ueber die schon beschriebenen Reactionen mit den Gruppenreagentien sei hier noch Folgendes hinzugefügt. Der Niederschlag, welchen Platinchlorid in Strychninsalzlösungen bis 1 : 1000 hervorbringt, ist gelbweiss, in Wasser und Aether kaum, in kochendem Alkohol schwerlöslich. Die Verbindung fällt aus der erkalteten alkoholischen Lösung in Schuppen, deren Aussehen an krystallisirtes Zinnsulfid erinnert. Der Niederschlag des Goldchlorides ist ebenfalls in Wasser und Aether sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol. In Wasserlösungen 1 : 10000 entsteht er noch. Er krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in gelborange Krystallen. Der grüngelbe krystallinische Niederschlag durch Pikrinsäure tritt noch bei Anwendung einer Lösung ein, die in einem Tropfen $^1/_{20000}$ Gramm Strychnin enthält. Der Niederschlag mit Gerbsäure nach de Vrij und Burg bei $^1/_{25000}$ Gramm.

Jod in Jodkalium (auch Jodtinktur) zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von salzsaurem Strychnin gesetzt, präcipitiren kermesfarben. Der Niederschlag ist in kochendem Weingeist löslich, die Lösung liefert beim Erkalten rothbraune säulenförmige Krystalle, welche optisch doppelbrechend sind. Jod in Jodkalium soll noch 0,0000012 Grm. anzeigen.

Eine Lösung von Strychnin in schwefelsäurehaltigem Wasser färbt sich

---

1) Ueber die Löslichkeit in Kreosot, ätherischen und fetten Oelen etc. siehe auch Gmelin, Handbuch der organischen Chemie. Bd. 4, Abth. II, p. 1897.

2) Nach Anderen schmeckt eine Lösung, die in 420000 Theilen Wasser 1 Theil Strychnin enthält, noch erkennbar bitter. Herapath braucht von einer Lösung 1 : 7000 nur 0,006 Grm. um Strychnin chemisch nachzuweisen.

mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali (1:200) versetzt, gelb, indem fast augenblicklich schöne goldgelbe Krystallgruppen abgeschieden werden, die aus feinen nadelförmigen Krystallen (nicht Säulen) bestehen. Sehr schön tritt die Reaction auch beim Befeuchten von etwas sublimirten oder durch Verdunstung seiner Lösung abgeschiedenen Strychnin ein. Saures chromsaures Kali soll noch 0,00002 Grm. anzeigen. Die Krystalle lösen sich in concentrirter Schwefelsäure blau.

Es ist dies die wichtigste Reaction[1]), die wir für Strychnin kennen. Die blaue Färbung tritt auch ein, wenn kalt bereitete Lösung in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure mit chromsaurem Kali zusammengebracht wird. Dieselbe geht bald in violett und kirschroth über und schwindet später. Hat man grössere Mengen des Alkaloides und steht nicht zu befürchten, dass die Schwefelsäure zu stark verdünnt werde, so kann man das chromsaure Kali in wässriger Lösung mit einem Glasstäbchen hinzubringen. Sind geringere Mengen zu diesem Versuche disponibel, so ist es immer vorzuziehen, ein kleines Bruchstück eines Krystalles in die Lösung zu geben und von Zeit zu Zeit zu bewegen, wo dann blaue Streifen in der Flüssigkeit entstehen. Anstatt des letztgenannten Salzes kann man auch rothes Blutlaugensalz, Bleisuperoxyd[2]), Mangansuperoxyd anwenden; auch Chlorsäure und Jodsäure, sowie deren Salze, ferner übermangansaures Kali lassen sich hiebei benutzen, haben aber kaum Vorzüge vor dem chromsauren Kali[3]). Es ist am Besten, das freie Alkaloid oder Sulfat zu diesen Versuchen anzuwenden. Grössere Mengen von Salpetersäure und Salzsäure beeinträchtigen die Reaction, es darf deshalb auch, wo man übermangansaures Kali anwenden will, dieses Salz nur rein, aber nicht Chlorkalium haltend genommen werden. Vorzüglich schön beobachtet man die Reaction, wenn man den Alkaloidrückstand auf dem Uhrgläschen mit ganz verdünnter wässriger Lösung von zweifach chromsaurem Kali befeuchtet, nach einigen Minuten die Flüssigkeit wieder abtropfen lässt, resp. mit etwas Filtrirpapier aufsaugt und dann den Rückstand im Uhrschälchen mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst (Otto). Der letzteren ziehe ich jetzt das Trihydrat ($S\Theta^4 H^2 + 2 H^2 \Theta$) noch vor. Die Reaction verläuft mit ihr langsamer und fremde Stoffe, welche durch concentr. Schwefelsäure gefärbt werden, werden hier nicht mehr so störend. Die Reaction mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat kann man auch mit phosphormolybdänsaurem Strychnin anstellen. Hat man Mangansuper-

[1]) Ich will hier bemerken, dass ich gewöhnlich bei jedem Alkaloide zuerst die für dasselbe besonders charakteristischen Reactionen besprechen werde, die bei Aufsuchung desselben stets angestellt werden müssen. Ob ein Theil oder alle der nach dieser Hauptreaction beschriebenen Versuche ausgeführt werden sollen, muss ganz von der Menge des erhaltenen Alkaloides abhängig gemacht werden.

[2]) Wird diese Substanz angewendet, so ist es vortheilhaft, der Schwefelsäure etwa 1 % concentrirte Salpetersäure zuzusetzen.

[3]) Wenzell (Vjschr. f. pr. Pharm. Jahrg. 20, p. 281) hält das Kaliumhypermanganat für empfindlicher, doch scheinen mir die von ihm mitgetheilten Zahlen fast etwas zu niedrig gegriffen.

oxyd benutzt, so sieht man allmählig eine dunkelzwiebelrothe Färbung eintreten, die bei langsamem Verdünnen mit 4—6 Vol. destillirten Wassers bleibt. Wird die Flüssigkeit mit Ammoniak fast neutralisirt, to tritt eine violettpurpurne Färbung hervor, um bei vollständigem Sättigen in Gelb überzugehen. Wird der Versuch mit Jodsäure angestellt, so sieht man sehr schnell rothe, später aber allmählig rothbraune Färbung eintreten, die lange Zeit beständig bleibt. Wird eine Auflösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure in ein Platinschälchen gefüllt, welches man mit dem positiven Pol einer galvanischen Batterie verbindet, und ein Platindraht in die Säure gebracht, der als negativer Pol derselben Batterie dient, so entsteht nach Letheby purpurrothe Färbung. Vor Anwendung einer zu starken Batterie ist zu warnen. Ein Bunsen'sches Element dürfte genügen, um den Versuch auszuführen. Im Ganzen ist übrigens dieser Versuch nur dort der Vollständigkeit halber anzustellen, wo man hinreichend Material zur Verfügung hat. Für gewöhnlich genügt das Experiment mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali. Nach de Vrij und Burg ist 0,000001 Grm. reines Strychnin hinreichend, um die charakteristische Färbung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali zu erhalten (nach Jordan und Herapath 0,0000012 Grm.). Erstere Zahl ist nach meinen eigenen Versuchen nicht zu niedrig.

Die genannten Oxydationsmittel sind durch ein von Sonnenschein[1]) empfohlenes Reagens, das Ceroxyd, vermehrt worden. Bringt man dasselbe in die Lösung des Strychnins mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt die blaue Färbung wie beim Kaliumbichromat ein, dieselbe ist aber viel beständiger als bei letzterem Reagens; sie wandelt sich allmählig in kirschroth um und hält sich dann mehrere Tage unverändert. 0,000001 Gramm Strychnin liefern diese Reaction noch. Wenn S. das Reagens für empfindlicher wie Schwefelsäure-Bichromat hält, so muss ich bemerken, dass man, wie oben gesagt, auch mit letzterem bei der angegebenen Menge noch Blaufärbung erhalten hat. — Das Gemenge von Schwefelsäure und Ceroxyd (resp. Oxyduloxyd) wird nach S. mit Brucin orange und später gelb, mit Morphin braunolivenfarbig und dann braun, Narkotin braunkirschroth und schliesslich kirschroth, Kodein olivengrün und braun, Chinin blassgelb, Veratrin röthlichbraun, Atropin missfarben, gelblichbraun, Solanin gelb und bräunlich, Emetin braun, Colchicin grün, dann schmutzigbraun, Anilin allmählig von den Rändern aus blau. (Als ich Schwefelsäuretrihydrat und Ceroxyd auf Anilin wirken liess, wurde schon nach einigen Minuten das Gemisch violett und blieb so während mehrerer Stunden. Eine Mischung von 1 Theil SO^4H^2 mit 8 Theilen Wasser nahm mit Anilin und Ceroxyd nur blassviolette Färbung an.) Coniin wurde hellgelb, Piperin dunkelbraun, fast schwarz gefärbt. Mit Cinchonin und Thein bleibt das Gemisch nach S. farblos [2]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 3, p. 633.

[2]) D. h. unverändert, denn die Lösung in Schwefelsäure ist braunroth.

Ich habe auch mit Ceroxyd und Schwefelsäuretrihydrat die Strychninreaction erhalten, was ich für sehr beachtenswerth halte. Beim Curarin habe ich mit conc. Schwefelsäure und Ceroxyd die blaue Färbung nur sehr langsam und den Uebergang in Roth nicht eintreten sehen. Ebensowenig wird Curarin durch Schwefelsäuretrihydrat und Kaliumbichromat gefärbt.

Ueber die Möglichkeit einer Verwechselung mit Anilin ist in §. 272 nachzulesen. Sehr schlimm ist es, dass gewisse Derivate des Strychnins, z. B. Methyl- und Aethylstrychnin, die in der Wirkung mit der Muttersubstanz nicht übereinstimmen, die Hauptreaction derselben theilen. Man bedarf zur Unterscheidung des physiologischen Versuches [1]). Nicht zu grosse Mengen von Stärkmehl oder Dextrin, ferner von Brechweinstein, Weinsäure, Weinstein [2]) etc. verdecken die Reaction nicht. Dagegen soll Zucker dieselbe bald unsicher machen. Für uns haben diese Verhältnisse wenig Bedeutung, da, wenn wir das Alkaloid nach dem Stas'-schen, Erdmann-Uslar'schen, nach meinem Verfahren etc. abgeschieden haben, alle solche Stoffe entfernt worden sind und wir, wo z. B. Pulver, Medicamente etc. vorlägen, in denen diese Stoffe vorhanden wären, nach den mitgetheilten Methoden leicht das Strychnin isoliren können.

In Gemischen mit Santonin lässt sich das Strychnin leicht nachweisen, selbst dort, wo auf 1 Theil des letzteren 30 Theile des ersteren vorhanden sind. 1 Centigramm eines solchen Gemisches, in dem also 0,00032 Gramm Strychnin vorhanden waren, gab mir (a. a. O.) noch vollkommen genügende Reactionen. Uebrigens muss bei Befolgung der vorhergenannten Methode das Santonin, welches etwa in einer Leiche neben Strychnin vorhanden wäre, schon abgeschieden sein. Abgesehen davon, dass es bei Extraction mit saurem Wasser von diesem grösstentheils ungelöst bleibt, würde es auch dort, wo es in einer sauren wässrigen Flüssigkeit suspendirt wäre, beim Behandeln mit Aether, Amylalkohol, Benzin, Chloroform etc. fortgenommen werden.

Wichtiger schon wäre der Fall, wo andere Alkaloide mit dem Strychnin gemeinsam abgeschieden wären. Es ist hier zunächst vorzugsweise das Vorkommen von Brucin neben Strychnin ins Auge zu fassen, wie dasselbe beobachtet werden muss, wenn eine Vergiftung mit einer beide Alkaloide enthaltenden Drogue ausgeführt worden. Nicht läugnen kann man, dass sehr grosse Mengen von Brucin die Reaction kleiner Mengen Strychnin undeutlich machen können. Indessen ist doch zuzugeben, dass Gemische der Alkaloide, wie man sie aus den nuces vomicae, den Igna-

---

[1]) Beide Derivate gehen aus ammoniakalischer Solution noch schwerer in Petroleumäther über wie Strychnin. Im Verhalten gegen Benzin, Chloroform, Amylalkohol gleichen sie dem Strychnin.

[2]) Vergl. hierüber übrigens Brieger im Jahrbuch f. pr. Pharm. Bd. 20, p. 87, Erdmann u. Marchand im Journal f. p. Chem. Bd. 31, p. 374, Vogel in Buchner's Repert. Bd. 2, p. 560, Gorup Besanez im Handwörterbuch f. die Chem. (2) Bd. 1, p. 468 u. Hagen in den Annal. f. Chem. u. Pharm. Bd. 103, p. 159.

tiusbohnen und den pharm. Präparaten dieser Droguen abscheidet, nicht soviel Brucin enthalten, dass diese Störungen veranlassen könnten. Höchstens fällt die Färbung mit Schwefelsäure und doppelt chromsaurem Kali sogleich etwas mehr röthlich aus. Wir haben schon gesehen, wie man, wenn einmal grosse Mengen von Brucin mit kleinen Strychninmengen gemeinschaftlich abgeschieden werden, beide trennen kann. (Vgl. §. 159, aber auch später §. 173 und 175.)

Auch in Gemengen mit Chinin und Cinchonin wird die Reaction des Strychnins nicht gestört, falls nicht unverhältnissmässig grosse Mengen jener Alkaloide vorhanden sind[1]). Bei Versuchen, die Herr G. P. Masing auf meine Veranlassung unternahm, konnten noch deutlich 0,000025 Gramm schwefelsaures Strychnin in der 20fachen Menge schwefelsauren Chinins erkannt werden und in einem Gemenge mit dem 33fachen Gewichte Caffein konnte eine geringe aber deutliche Strychninreaction noch bei 0,00004 Gramm Strychninsulfat wahrgenommen werden. Ueber Nachweis des Strychnins neben Emetin siehe §. 202. Auch Veratrin beeinträchtigt diese Reaction des Strychnins nicht; besonders wenn man sie mit Schwefelsäuretrihydrat ausführt.

Ganz besonders beachtenswerth ist das gemeinschaftliche Vorkommen von Morphium und Strychnin, namentlich da ersteres als Antidot bei Strychninvergiftungen angewendet wird. Wenn Worsley[2]) nachgewiesen, dass die Strychninreaction durch Morphin beeinträchtigt werde, so hat doch andererseits Reese[3]) dargethan, dass eine wirklich empfindliche Störung erst bei grösserem Gehalt an Morphin eintritt. Reese konnte in einem Gemische von 1 Theil Strychnin mit 1 Theil Morphin noch $^1/_{50000}$ Gramm; bei Mischungen von 1:2—$^1/_{30000}$ Gr.; von 1:3—$^1/_{15000}$ Gr.; von 1:4—$^1/_{10000}$ Gramm; 1:5—$^1/_{8000}$ Gr.; 1:10—$^1/_{1000}$ Gr.; 1:20—$^1/_{500}$ Gr. nachweisen. Diese Zahlen lassen die Empfindlichkeit noch zu gering erscheinen. In einem Gemische von 1 : 10 der schwefelsauren Alkaloide konnte Herr G. P. Masing noch von $^1/_{5000}$ (0,0002) Gramm schwefelsauren Strychnins die Reaction erlangen. Auch diese beiden Alkaloide sind, wie ich gezeigt habe, leicht von einander zu trennen (wenigstens so weit, dass das eine nicht mehr die Reactionen des andern stört).

Die beschriebene Reaction des Strychnins gegen conc. (nicht Trihydrat, siehe Oben) Schwefelsäure und chromsaures Kali etc. giebt ausser ihm nur noch einer unter den bekannten alkaloidischen Stoffen und zwar das Curarin[4]). Indessen muss doch zugestanden werden, dass Unter-

---

[1]) Vogel a. a. O. Brieger a. a. O. Letzterer spricht von Störungen, Ersterer will dieselben dadurch vermeiden, dass er zuerst die Alkaloide in Schwefelsäure völlig löst, was immer zu empfehlen ist.

[2]) Canstatts Jahresbericht f. Pharm. Bd. 20, p. 145 u. Bd. 21, p. 151.

[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 1, p. 277. Vergl. auch Архивъ судебн. мед. Jahrg. 1.

[4]) Ein Umstand, der Veranlassung gab, eine Zeit lang beide für identisch zu halten.

schiede in dem Verhalten beider vorkommen, die kaum zu übersehen sind. Vor Allem ist die weit grössere Beständigkeit der Curarinfärbungen beachtenswerth. Der Uebergang der blauvioletten in die rothe Färbung erfolgt, in der mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali behandelten Curarinlösung weit langsamer und die rothe bleibt innerhalb einiger Stunden, ja mitunter sogar einiger Tage beständig. Ausserdem wird Curarin durch Schwefelsäure allein roth gefärbt und endlich wird Curarin weder bei Benutzung der Stas'schen, Erdmann-Uslar'schen, noch meiner Abscheidungsmethode mit dem Strychnin erhalten. Wenn deshalb selbst einmal als Antidot bei Strychninvergiftungen Curare (und künstliche Respiration) angewendet sein sollten, so wird ein einigermaassen gewandter Expert niemals Irrthümern unterliegen können.

Mit einer Lösung von Strychnin in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser kann man ferner folgende Reactionen anstellen:

1. Ein Theil, der höchstens 1 : 250 verdünnt werden darf, wird mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz grünlich-gelb krystallinisch gefällt. (Gelbes Blutlaugensalz fällt aus Lösungen 1 : 1000 fast farblose vierseitige Prismen).

2. Mit überchlorsaurem Kali giebt die Lösung weissen krystallinischen Niederschlag, der aber bei Verdünnungen 1 : 100 nicht mehr erkannt wird.

3. Mit wässriger Ueberjodsäure erwärmt, wird sie weinroth und liefert beim Verdunsten röthliche Krystallnadeln.

4. Sublimat (am Besten mit etwas Chlornatrium versetzt), auch Cyanquecksilber fällen aus Lösungen bis 1 : 500 weissen krystallinischen Niederschlag. Setzt man zu einer unter dem Mikroskop befindlichen Probe dieser mit Sublimat erhaltenen Krystalle etwas zweifach chromsaures Kali, so werden sie schön hochgelb (der Morphinniederschlag bleibt weiss).

5. Rhodankalium giebt ebenfalls weissen, krystallinisch werdenden Niederschlag, der noch bei Anwendung von 0,00002 Gramm eintritt.

6. Nitroprussidnatrium (1 : 6 gelöst) lichtbraunen krystallinischen Niederschlag (nach Helwig nur bei Verdünnungen bis 1 : 5000).

7. Eisenchlorid liefert braungelben krystallinischen Niederschlag, wenig charakteristisch und selbst aus Lösungen 1 : 100 noch nicht zu erlangen.

8. Iridkaliumchlorid (frisch bereitete Lösung) fällt dunkelbraun, der Niederschlag verschwindet beim Schütteln, nach einiger Zeit scheidet sich schön krystallinischer Niederschlag ab, aber höchstens aus Lösungen 1 : 500.

9. Iridiumsesquichlorid-Chlorammonium giebt weissen, beim Kochen löslichen Niederschlag.

10. Rhodiumsesquichlorid-Chlorkalium weissen, beim Kochen löslichen, beim Erkalten wiederkehrenden Niederschlag.

11. Ueberschüssiges Chlorwasser fällt Strychnin weiss. Der Niederschlag entsteht noch bei Anwendung von 0,000002 Gramm.

Nicht unterlassen sollte man endlich, wo man Strychnin aufgefunden hat, eine kleine Menge desselben zu einem physiologischen Versuche

an einem Frosche zu opfern. Es bedarf nach Pickford [1]) nur der subcutanen Application von 0,00006 Gramm, um heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen. Eine solche Controlle darf nie unterbleiben, wenn irgendwie die Vermuthung vorhanden, dass etwa Methyl- oder Aethylstrychnin vorliegen könnten [2]). Auf die Pupille eines höher organisirten Thieres gebracht, wirkt weder Strychnin noch Brucin erweiternd, dagegen sieht man bei innerlicher Anwendung des Strychnins Dilatation der Pupille eintreten.

§. **171.** Das Strychnin ist ein der am meisten widerstandsfähigen Alkaloide, die wir kennen. Mit Zuckerlösung gemischt, der alkoholischen Gährung unterworfen, wird es nicht zersetzt. Macadam [3]) will es aus den Ueberbleibseln vergifteter Thiere noch nach 3 Jahren abgeschieden haben. Auch Cloetta, ferner Erdmann und Uslar, Riecker, Heintz haben sich ebenso wie ich von der grossen Beständigkeit dieses Alkaloides überzeugt.

§. **172.** Sollte es einmal gelingen, aus einem Untersuchungsobjecte ein der gewöhnlicheren Salze (Acetat, Nitrat, Sulfat) des Strychnins abzuscheiden, so ist für diese beachtenswerth, dass sie leichter löslich in Wasser als das reine Alkaloid, dass sie im Uebrigen aber die genannten Reactionen des Alkaloides zeigen, und dass ausserdem natürlich nach den Erkennungszeichen für die vorhandene Säure gesucht werden muss. Diese treten in den Strychninsalzen ganz wie in denjenigen der gewöhnlichen unorganischen Basen ein.

§. **173.** **Das Brucin** (Caniramin) kann ebenso wie das Strychnin mittelst der von Stas, von Erdmann-Uslar, von Husemann und der von mir gegebenen Methoden (mittelst Petroleumäther [4]) und Benzin) abgetrennt werden. Es unterscheidet sich von Strychnin durch folgende Eigenthümlichkeiten.

Es krystallisirt bei Gegenwart von Wasser in schiefen vierseitigen Säulen, die wasserhell sind, 18,5 % Krystallwasser enthalten, aber beim Aufbewahren an trockner Luft verwittern. Aus Weingeist krystallisirt es mit 13,5 % Krystallwasser. Im Vacuum über Schwefelsäure, auch beim Erhitzen auf 130° C. verliert es alles Krystallwasser. Wasserhaltige Krystalle schmelzen etwas über 100° zu farbloser Masse, die beim Erkalten amorph bleibt. Aus Benzin scheidet sich beim Verdunsten das Brucin amorph ab. Ebenso aus absolutem Alkohol und Amylalkohol. Hat man Strychnin neben Brucin, so bildet nach dem Verdunsten der Benzin-Lösung letzteres einen äusseren amorphen Rand, ersteres befindet sich in der Mitte des Gefässes in gut ausgebildeten Krystallen. Beim Verdunsten einer Lösung in Chloroform wird Brucin krystallinisch erhalten. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es (vergl. §. 159); schnell erhitzt, verhält es sich wie Strychnin unter ähn-

---

[1]) Siehe auch Falk in Vjschr. f. ger. Med. Jahrg. 1874.

[2]) Ueber die physiologische Wirkung des Methylstrychnins ist einzusehen Schroff im Wochenblatt der Wiener Aerzte. Jahrg. 1867 und Brown und Fraser im Journ. f. Anat. u. Phys. II (1868), p. 284. Ibid. über Methylderivate des Brucins, Morphins, Kodeins, Nicotins. Vergl. sonach auch Compt. rend. 1868.

[3]) A. a. O.

[4]) Petroleumäther löst schwer, mitunter, wenn nur Spuren vorhanden, versagt er den Dienst. Deshalb ist Benzin vorzuziehen.

lichen Verhältnissen. Das gewöhnliche Brucin (verwittert), ist in 850 Theilen kalten und 500 Theilen kochenden Wassers löslich (Pelletier und Caventou-Abl fanden es in 768 Theilen Wasser von 18,75^0 löslich). Das wasserhelle krystallisirte Alkaloid ist nach Duflos in 320 kaltem und 150 Theilen kochendem Wasser löslich. Die Lösungen schmecken sehr bitter. Sowohl absoluter Alkohol als Weingeist von 0,936 sp. Gew. lösen nach Merck Brucin leicht[1]); (absoluter Aether nimmt nach Merck nicht auf; Benzin löst nach meinen Erfahrungen 1,66%[2]) Chloroform nach M. Pettenkofer 56%, (nach Schlimpert 14,44%), Amylalkohol löst ebenfalls leicht[3]), Petroleumäther schwer.

Die alkoholische Lösung des Brucins ist linksdrehend $[\alpha]$ r = 61,27^0 (klare Krystalle), saure Lösungen haben geringere Drehkraft. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Weinsäure etc. lösen Brucin, indem meist krystallinische Salze entstehen. Aus diesen macht Kali- und Natronhydrat, kohlensaures Kali und Natron, Magnesia, Ammoniak, auch Morphin und Strychnin das Brucin wieder frei. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich anfangs meistens amorph ab, wird aber bald krystallinisch. Das Ammoniak zeigt hiebei ein eigenthümliches Verhalten, welches zu widersprechenden Angaben über die Löslichkeit des Brucins in Ammoniakflüssigkeit Anlass gegeben. Wird zu concentrirter Lösung eines Brucinsalzes gerade so viel Ammoniak gegeben, dass die Säure durch dieses gesättigt wird, so scheidet sich Brucin ungelöst ab. Setzt man zu kalter Brucinlösung Ueberschuss von Ammoniak, so erfolgt kein Niederschlag, weil Brucin unter diesen Umständen in Ammoniak gelöst wird. Erhitzt man letztere Lösung längere Zeit, so scheidet sich allmählig Brucin in öligen Tropfen ab, die bald krystallinisch werden. Lässt man die ammoniakalische Brucinlösung längere Zeit stehen, so dass das überschüssige Ammoniak abdunsten kann, so erfolgt Abscheidung von krystallinischem Brucin. — Setzt man zu kalter stark saurer Brucinlösung saures kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction, so wird das Brucin ebenso wie Strychnin durch die Kohlensäure in Lösung erhalten. In der Wärme scheidet die Lösung allmählig Brucin in perlglänzenden Krystallen ab. Erhitzen von Brucin mit Salpetersäure giebt nach Sonnenschein einen wie Strychnin reagirenden Körper.

Das Verhalten des Brucins gegen die Gruppenreagentien ist bereits besprochen. Ich will hier namentlich noch einmal auf die Reaction gegen Salpetersäure und salpetersäurehaltige Schwefelsäure zurückkommen, die die besten sind, welche wir für das Alkaloid haben. Es verdient besonders betont zu werden, dass die schöne rothe Farbe nur mit Schwefelsäure gewonnen werden kann, welche etwas Salpetersäure enthält. Eine Verwechselung mit Veratrin und Salicin ist deshalb nicht gut möglich. (Vergl. §. 194 Anmerkung und §. 222). Am Besten gelingt die Reaction, wenn man in Schwefelsäuretrihydrat löst und dann etwas Salpetersäure zusetzt. Bei Anwendung von 0,00001 Gramm Brucin in 0,25—0,5 CC. Schwefelsäure erkennt man die Färbung noch sehr gut — Gegenwart von Caffein stört nicht. Gemenge von 0,01 Milligr. Brucin mit 0,1 Milligr. Caffein geben die Brucinfärbung durchaus zufriedenstellend, aber der Caffeinnachweis durch Chlorwasser und Ammoniak ist in

---

1) Cap und Garrot sagen, dass Weingeist (Stärke nicht angegeben) 66% aufnehme.

2) Eine solche concentrirte Lösung vermag noch 0,806% Strychnin zu lösen, also etwas mehr als reines Benzin (vergl. a. a. O.).

3) Löslichkeitsverhältnisse gegenüber anderen Flüssigkeiten siehe Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. 4. Abth. II, p. 1973.

Gemengen von 0,1 Milligr. Caffein mit ebensoviel Brucin gestört. Anstatt des Gemisches von Salpetersäure mit Schwefelsäure kann man auch auf die Lösung des Brucins in reiner Schwefelsäure etwas Bromwasser wirken lassen. Die rothe Färbung, die man durch Salpetersäure allein (am Besten von 1,27 bis höchstens 1,3 sp. Gew.) erhält, geht in kurzer Zeit in orange über und wird später gelb. Zinnchlorür, auch Schwefelammonium machen die gelbgewordene Flüssigkeit prachtvoll rothviolett. Hat man recht wenig Säure genommen, so kann man noch von 0,1 Milligr. Brucin die Reaction erlangen. Wenn Stanisl. Cotton im Jahre 1869 von einer neuen Reaction des Brucins sprach, bei der er statt des Schwefelammonium Natriumsulphhydrat anwendet, nachdem mit der Salpetersäure zuvor auf 40—50° erwärmt war, so kann seine Methode wohl kaum als eine neue anerkannt werden. Denn das Erwärmen ist zum Zustandekommen der Violettfärbung nicht nöthig und wenn Cotton gesehen, dass die Violettfärbung später in Grün übergeht, so ist das die Folge eines Ueberschusses von Natriumsulphhydrat. Das Grün tritt erst ein, wenn die Salpetersäure völlig gesättigt und überschüssiges Schwefelmetall im Gemische vorhanden ist. Das kann aber auch eben so gut mit Schwefelammonium erreicht werden. Cotton's Modification ist bei Quantitäten unter 0,25 Milligr. Brucin nicht mehr brauchbar, weil der sich ausscheidende Schwefel Eintritt schwacher Färbungen verdeckt. Aus diesem Grunde muss man sich auch bemühen, mit möglichst wenig Salpetersäure auszukommen. Die gelbgewordene Lösung von Brucin im Erdmann'schen Alkaloidreagens wird auf Zusatz eines Stückchens Mangansuperoxyd vorübergehend wieder roth, dann quittgelb, durch Bleisuperoxyd wird sie nicht verändert, chromsaures Kali färbt dieselbe dunkelgrün; Ammoniak, nachdem mit 4 Vol. Wasser verdünnt war bis zur neutralen Reaction zugesetzt, färbt goldgelb.

Die Reaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure kann auch in wässriger Lösung des Brucins vorgenommen werden. Man versetzt dieselbe mit wenig Tropfen Salpetersäure, bringt in ein Spitzglas und lässt in dasselbe concentrirte Schwefelsäure so laufen, dass sich die Säure in Form einer untern Schicht ablagert. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten entsteht sofort eine schön rothe Zone, die bald in orange und gelb übergeht, jedoch wieder hervorgerufen werden kann, wenn man durch vorsichtiges Bewegen des Glases eine neue Berührungsfläche hervorbringt. Bei Anwendung von $^1/_{50}$ Milligr. Brucin erkennt man die Färbung noch.

Ich habe früher bereits angedeutet, dass mit einander abgeschiedenes Strychnin und Brucin in ein und demselben Verdunstungsrückstande dargethan werden können. Man übergiesst zu diesem Zweck den letzteren mit dem Gemenge von Schwefelsäuretrihydrat und Salpetersäure. Nachdem man den Eintritt der rothen Färbung und ihren Uebergang in Gelb wahrgenommen, fügt man Kaliumbichromat oder Ceroxyd hinzu, die nun die blaue, violette und rothe Färbung des Strychnins ganz deutlich erkennen lassen. In Gemengen von 0,02 Milligr. und 0,01 Milligr. Brucin

mit je 0,1 Milligr. Strychnin war die Brucinfärbung und in Gemischen von je 0,1 Milligr. Brucin mit 0,02 Milligr. und 0,01 Milligr. Strychnin die des Strychnins noch sehr befriedigend zu erkennen. Versetzt man nach Hager eine Brucinlösung mit verdünnter Schwefelsäure und gepulvertem Braunstein, so tritt nach mehrstündigem Stehen gelb- bis blutrothe Färbung ein. In der filtrirten Lösung bewirkt Pikrinsäure, aber nicht Kaliumbichromat amorphen Niederschlag. Kocht man dieselbe mit concentrirter Salpetersäure und fügt man nach dem Erkalten Zinnchlorür hinzu, so beobachtet man die violette Farbenreaction.

Erhitzt man nach Flückiger Brucinlösung mit einer Quecksilberoxydulnitratsolution, welche etwas freie Salpetersäure enthält (nicht soviel, dass schon in der Kälte Rothfärbung eintritt), so wird die Flüssigkeit schön carminroth gefärbt und kann so längere Zeit aufbewahrt werden.

Wird eine Lösung von Brucin in concentrirter Schwefelsäure mit etwas übermangansaurem Kali versetzt, so wird sie ebenfalls roth, dann orange, endlich gelb.

Auch an das Verhalten des Brucins gegen Phosphorantimonsäure, will ich hier noch einmal erinnern. Sicher wirkt bei dieser Reaction das Chlor oder überschüssige Antimonsuperchlorid mit, welches in dem nach Vorschrift bereiteten Reagens vorhanden ist.

An diese Reaction schliesst sich diejenige des Chlors selbst an. Leitet man in eine Lösung von salzsaurem Brucin Chlorgas, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll rosen- bis blutroth. Ein Niederschlag entsteht dabei nicht. Strychninlösung zeigt unter solchen Umständen keine Farbenveränderung, scheidet aber sofort weissen Schaum von Chlorstrychnin ab. Giesst man zu concentrirter Brucinsalzlösung concentrirtes Chlorwasser, so färbt dies hellroth. Ammoniak verwandelt die Färbung in Gelb.

Grosses Gewicht legt Helwig auf die Reaction der Chromsäure (des sauren chromsauren Kali) gegen Brucin. Bringt man eine Probe des aus Alkohol, Benzin oder Amylalkohol durch Verdunsten abgeschiedenen amorphen (oder des sublimirten) Brucins in eine verdünnte Chromsäurelösung, so sieht man (unter dem Mikroskop) bald prachtvoll hochgelbe säulenförmige Krystalle entstehen, die oft sternförmig übereinander gelagert sind und durch die ausgesprochene Säulenform von den unter gleichen Umständen aus Strychnin entstandenen Krystallen abweichen. Die Krystalle bieten im polarisirten Lichte einen prachtvollen Anblick dar.

Von sonstigen Reactionen sind noch folgende zu nennen:

1. Rothes Blutlaugensalz fällt aus einer Lösung von Brucinsalz gelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop als kleine 4seitige Säulen erkannt werden.

2. Rhodankalium fällt je nach der Concentration der Lösung weissen, käsigen, kugeligen oder krystallinischen Niederschlag, der in der Hitze löslich ist.

3. Iridkaliumchlorid verhält sich gegen Brucin ähnlich wie gegen

Strychnin. Der krystallinische Niederschlag zeigt die Formen dreiseitiger, an beiden Enden zugespitzter Prismen.

4. Iridiumsesquichlorid-Chlorammonium verhält sich wie gegen Strychnin, nur dass die durch Kochen bereitete Lösung des weissen Niederschlages beim Erkalten wieder getrübt wird.

5. Iridiumsesquichlorid-Chlornatrium fällt nach Planta rehgelben bis rothbraunen Niederschlag.

6. Rhodiumsesquichlorid-Chlornatrium wirkt auf Brucin ähnlich als auf Strychninlösung. Der weisse Niederschlag ist in der Wärme löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder krystallinisch ab.

Der ockergelbe Niederschlag der Phosphormolybdänsäure ist noch in Lösungen von 0,1 Milligr. in 0,5 CC. schwefelsäurehaltigen Wassers (1:5000) erkennbar. Er giebt die Reaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure wie reines Brucin. Desgl. diejenige mit Schwefelammonium.

Kaliumquecksilberjodid fällt noch in Lösungen 1 : 25000 stark, 1 : 50000 schwach. Letztere Beobachtung stimmt mit der Angabe Mayer's.

Kaliumwismuthjodid giebt noch bei 5000facher Verdünnung, Kaliumkadmiumjodid bei 2000facher Verdünnung Niederschlag.

Jodjodkalium fällt noch aus einer Lösung 1:50000, Gerbsäure 1:2000, Goldchlorid 1 : 25000, Platinchlorid 1 : 1000.

In einem Gemisch von 100 CC. Blut mit 2 Milligr. Brucin war dieses nach 100tägigem Stehen bei Sonnenwärme noch nachweisbar.

§. **174.** Ist eine Vergiftung mit Strychnin oder Brucin oder mit Pflanzentheilen etc., die sie enthalten, vorgekommen, so ist es wichtig, genaue Auskunft geben zu können, ob das eine oder andere allein, oder ob beide gemeinsam vorhanden sind. In letzterem Falle wird man meistens vermuthen dürfen, dass die Vergiftung mit einer die Alkaloide enthaltenden Drogue oder einem pharmaceutischen Präparate aus diesen geschehen sei. Unter letzteren wäre vorzugsweise an die nuces vomicae und deren Präparate zu denken, welche fast ausschliesslich in der Medicin benutzt werden.

Sollte die nux vomica selbst zur Vergiftung benutzt worden sein, so wird man in dem Objecte wohl selten vergeblich nach Ueberbleibseln derselben suchen. Bekanntlich ist sie durch sehr derbe hornartige Consistenz und durch ihre Scheibenform ausgezeichnet. Ganz besonders beachtenswerth sind aber die eigenthümlichen Drüsenhaare, welche die ganze Oberfläche der Drogue bedecken. Sie sind einzellig, stielrund, langgestreckt, am Grunde blasig aufgeschwollen und mit netzförmigen, von schraubig aufsteigenden Spalten durchbrochenen Ablagerungsschichten versehen. Letztere verschmälern sich nach Oben zu plötzlich und biegen sich stumpfwinkelig zurück. Die Haare sind an der Spitze rund abgestumpft. Die Länge des Schaftes beträgt etwa das Zwölffache von der Länge der vertical auf der Samenhaut aufliegenden Basis. An der ganzen Länge des Schaftes zeigen sich die Fortsetzungen der auf der Basis vorkommenden Spalten (meist 10). Dieselben

verlaufen parallel mit einander, gerade oder schraubenförmig gedreht. Sie zeigen sich auf dem Querschnitt als stumpf vierkantig, mit der dünnen primären Membran bedeckt.

Die Früchte und Rinde der Strychnos Tieuté enthalten nach Bernelot Moers 1,429 % Strychnin und weit weniger Brucin als die Krähenaugen. Im Upas-Pfeilgifte fehlt Brucin nach Husemann vollständig.

§. **175.** Will man Brucin von Strychnin trennen, so kann man auch den Umstand, dass das Brucin leichter und schneller von absolutem Alkohol, Benzin etc. gelöst wird, benutzen (conf. §. 159 u. 170).

§. **176.** Eine quantitative Bestimmung des in einem Objecte vorhandenen Strychnins und Brucins dürfte in der Mehrzahl der Fälle, wie das von den Alkaloidvergiftungen überhaupt gesagt worden, wegen Mangel an Material unthunlich sein. Will man einmal eine solche vornehmen, so können die Principien leiten, welche ich an einem andern Orte [1]) aufgestellt habe. Hat man nur eins der beiden Alkaloide vor sich, so kann man den Rückstand desselben auch in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und das Alkaloid nach der Methode von Mayer [2]) durch Titriren bestimmen. Hat man vor dem Titriren gewogen, so kann sowohl für Strychnin und Brucin, als für viele andere Alkaloide der Versuch als Identitätsreaction benutzt werden. Denken wir uns, dass wir die Menge eines Alkaloides durch Wägen gefunden, so werden wir, sobald das Atomgewicht desselben und seine Wirkung auf das Mayer'sche Reagens bekannt ist, berechnen können, wie viel von diesem Reagens wir zum Titriren einer schwefelsauren Lösung des Alkaloides bedürfen für den Fall, dass dasselbe wirklich das ist, wofür wir es halten.

Curarin.

§. **177.** Curarin bildet den wesentlichen Bestandtheil der unter dem Namen Curare oder Urari von amerikanischen Wilden benutzten Pfeilgifte. Auch in der Rinde von Strychnos toxifera Benth. und in den Früchten von Paullinia Cururu L. hat man es aufgefunden. Erstere bildet wahrscheinlich das Hauptingrediens bei der Darstellung des Pfeilgiftes.

Da dieses Gift dort, wo es direct ins Blut gebracht wird, schon in kleinen Dosen tödtlich wirkt, werden wir wohl nicht hoffen können, es jemals bei einer Tödtung durch vergiftete Pfeile aus dem Blute wiederum abscheiden zu können. Dagegen interessirt uns dasselbe für den Fall, dass es einmal als Medicament oder Antidot gegen Strychnin innerlich angewendet sein sollte, sich also mit dem Strychnin gemeinsam, oder auch, wo man es in der unbegründeten Erwartung, dass Strychninvergiftung vorliege, benutzt hat, allein vorfindet. Schon vorher ist angedeutet worden, dass Curarin die wichtigste Reaction des Strychnin, diejenige mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure theilt.

---

1) Chem. Werthbest.
2) Ibid. Jahrg. 2, p. 502.

§. 178. Es musste deshalb die Frage besonders wichtig erscheinen, ob nach den gewöhnlich benutzten Abscheidungsmethoden des Strychnins auch das Curarin gewonnen werde oder nicht und wie überhaupt eine Trennung beider ausgeführt werden könne. Hierauf bezügliche Versuche habe ich seiner Zeit angestellt [1]), dieselben ergeben im Wesentlichen Folgendes:

1. Eine schwefelsäurehaltige wässrige Lösung von Curarin giebt weder an Aether, Petroleumäther oder Benzol eine Spur des Alkaloides ab. (An Chloroform und Amylalkohol nur Spuren.)

2. Wird die Lösung mit Magnesia oder Ammoniak alkalisch gemacht, so verliert sie auch dann kein, oder nur Spuren von Alkaloid an die genannten Lösungsmittel.

3. Wird der alkalisch gemachte Auszug zur Trockne gebracht (unter Zusatz von Glaspulver), der Rückstand verrieben, so zieht starker Alkohol (95 % Tr.) aus demselben alles Curarin aus.

4. Das Curarin kann nach Verdunstung des alkoholischen Auszuges zur Trockne aus dem Rückstand mit Wasser extrahirt werden. Es ist in Wasser leichtlöslich.

5. Nach Verdunsten der wässrigen Lösung zur Trockne kann es aus dem Rückstande durch Alkohol wieder ausgezogen werden. Die Alkohollösung verdunstet, liefert das Alkaloid mitunter so rein, dass man direct die chemischen und physiologischen Versuche, die man nöthig hat, um es zu constatiren, anstellen kann.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass bei Beobachtung des von mir vorgeschriebenen Abscheidungsverfahrens für Strychnin eine Verwechslung mit Curarin unmöglich ist. Es folgt ferner daraus, wo und wie man das letztere Alkaloid zu suchen hat, für den Fall es mit Strychnin gemeinschaftlich oder auch allein für sich vorliegen sollte. Es ist der erste wässrige Auszug des Objectes, den wir zunächst, so lange er sauer, durch Alkohol von Schleim, Albuminaten etc., durch Amylalkohol von Fetten, Harzen und anderen Verunreinigungen befreit und dem wir, eventuell nachdem er später alkalisch gemacht worden, durch Amylalkohol das Strychnin und andere Alkaloide entzogen haben, welcher uns, in obigem Sinne weiter verarbeitet, das Alkaloid liefert. Ich muss dieser Methode den Vorzug geben gegenüber derjenigen Roussins [2]).

Minder geeignet für den vorliegenden Zweck habe ich auch die ältere Darstellungsmethode des Curarins nach Boussingault-Roulin [3]) gefunden,

---

[1]) Die Einzelheiten siehe Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 5, p. 153, Beitr. z. gerichtl. Chem. p. 170 u. Koch „Versuche über die chem. Nachweisbarkeit des Curarins". Diss. Dorpat 1870. Es gelang in den Organen eines mit Strychnin vergifteten und dann mit Curare behandelten Thieres beide Alkaloide darzuthun und dieselben von einander zu trennen.

[2]) Vergl. Claude Bernard „Leçons des Substances toxiques". Paris 1857.

[3]) Annal. d'hyg. publ. et méd. lég. T. 26 (1866), p. 165.

welche auf die Fällbarkeit des Curarins durch Gerbsäure, die Löslichkeit des gerbsauren Curarins in wässriger Oxalsäure und die Möglichkeit basirt ist, aus letzterer Lösung durch Eindampfen mit überschüssiger Magnesia einen Rückstand zu erlangen, der das Alkaloid an Alkohol abgiebt.

Ebensowenig möchte ich einer von Preyer[1]) angezeigten Abscheidungsmethode mit Hülfe von Phosphormolybdänsäure das Wort reden, da der Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Curarin leicht zersetzlich ist und dadurch eine Einbusse an Alkaloid erfolgen könnte. Namentlich aber, weil das zur Zerlegung des Niederschlages gebräuchliche Barythydrat auch auf das Curarin bei längerer Einwirkung zersetzend einwirkt.

Auch eine andere Methode Preyer's[2]), die sich auf die Fällbarkeit des Curarins mit Sublimat basirt und bei der die Quecksilberverbindung später durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden soll, scheint mir aus schon früher besprochenen Motiven für unseren Fall nicht empfehlenswerth zu sein.

Dagegen fanden Koch und ich eine weitere Reinigung zweckmässig, welche darin bestand, dass das mit Amylalkohol behandelt gewesene Fluidum nochmals zur Syrupconsistenz eingeengt (falls es ammoniakalisch war, muss zuvor durch Schwefelsäure wieder saure Reaction herbeigeführt werden) und aufs Neue 4 Vol. Alkohol von 95 $^0/_0$ zugesetzt werden. Zu der alkholischen, nach 24 Stunden filtrirten Mischung wurde Barytwasser bis zur gerade alkalischen Reaction gegeben, der Ueberschuss des Baryt durch Kohlensäure fortgeschafft. Endlich wurde die filtrirte Flüssigkeit mit Glaspulver ausgetrocknet und der Rückstand einer mehrmaligen Extraction mit Chloroform unterworfen. Der erste Chloroformauszug ist in der Regel noch ziemlich reich an fremden Stoffen. Sein Rückstand wird vortheilhaft zu physiologischen Experimenten verwendet. Dagegen findet man in den meisten Fällen das Verdunstungsresiduum der folgenden Chloroformextractionen so rein, dass man damit die chemischen Identitätsreactionen vornehmen kann.

Es ist uns mittelst dieser Methode gelungen, Curarin zweifellos in dem Inhalte des Magens und Darmes, in den Faeces, im Blute, der Leber, den blutreichen Organen und im Harne darzuthun.

Bei der Untersuchung von Erbrochenem, Faeces und Blut haben wir vor der ersten Extraction mit schwefelsäurehaltigem Wasser zuvor ausgetrocknet. Dann Fällung mit Barytwasser, Fällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Austrocknen, Extraction mit abs. Alkohol, Destillation des Auszuges, Lösen des Rückstandes in Wasser, mehrmals wiederholte Ausschüttelung mit Amylalkohol, bis der Harnstoff beseitigt ist, endlich Austrocknen und Chloroformbehandlung.

Wenn, nachdem wir nach der erwähnten Methode unsere Versuche angestellt hatten, Salomon[3]), wahrscheinlich ohne dieselbe zu kennen, einen

1) Vergl. Apotheker Jahrg. 5, p. 225. — 2) ibid.
3) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 10, p. 454.

anderen Abscheidungsweg für Curarin und Narcein aufstellte, bei dem die in gewöhnlicher Weise vorbereiteten neutralen Auszüge des Objectes mit Phenol ausgeschüttelt und aus dem Verdunstungsrückstande des abgetrennten Phenols das Alkaloid durch abs. Alkohol ausgezogen werden muss, so trage ich Bedenken, diese Methode anzuwenden. Schon die Leichtzersetzlichkeit des Phenols wird mich veranlassen, dasselbe, so lange ich kann, als Lösungsmittel zu vermeiden.

Nach unserer Methode erhielten Koch und ich das Curarin wieder aus Mischungen von 100 CC. Blut oder Harn mit 0,005 Grm. Curare.

§. **179.** Ueber die wichtigeren Eigenschaften des Curarins theilt Preyer (a. a. O.), der dasselbe zuerst krystallisirt erhalten hat, Folgendes mit:

Es krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, ist äusserst bitter, hygroskopisch und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Die Lösung bläuet geröthetes Lackmus schwach. Absoluter Aether, Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff lösen nicht; Amylalkohol und Chloroform lösen in weit geringerem Maasse als Alkohol und Wasser. Es scheint sich in der Hitze zu zersetzen. Die Salze mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure sind krystallisirbar.

Concentrirte Schwefelsäure soll prachtvoll blau färben; ich sah bei Anwendung reiner Säure nur sehr blass violette Färbung eintreten, die nach $1^1/_2$ Stunden dunkler, mehr röthlich geworden, nach 2 Stunden schmutzigroth, nach 5 Stunden rosenroth war; letztere Nüance war sichtbar noch nach 24 Stunden. Die Reaction trat mit 0,00006 Grm. sehr schön ein. Am besten erhält man sie, wenn man mit verd. Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, bis das Wasser abgedunstet ist. Immerhin liegt hierin ein wesentlicher Unterschied mit dem Strychnin. Erdmann'sches Reagens färbt nach meinen Versuchen anfangs violettbräunlich, später rein violett (Unterschied von Brucin). Concentrirte Salpetersäure ertheilt Purpurfarbe (Unterschied von Strychnin). Schwefelsäure und chromsaures Kali färben ähnlich wie Strychnin, nur dass die Färbung beim Curarin weit beständiger ist (vergl. §. 170). Grenze der Erkennbarkeit 0,00012 Grm.

Von den Reactionen gegen Platinchlorid, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure, Kaliumwismuthjodid ist schon früher die Rede gewesen. Ersteres fällt noch aus Lösungen 1 : 10000 Mengen von 0,00006 Grm., während Sublimat noch 0,00048 Grm. als Niederschlag sichtbar macht.

Kaliumbichromat (nicht neutrales Salz) fällt amorphen Niederschlag, der, frisch gefällt, mit Schwefelsäure blau wird, beim Aufbewahren sich aber bald zersetzt (Flückiger).

Chlorwasser verändert Curarin nicht nachweisbar, so dass nach voraufgegangener Behandlung mit jenem Ammoniak, allein und mit Ferrocyankalium angewendet, keine Farbenveränderung veranlasst.

Ganz besonders charakteristisch für das Curarin ist die physiologische Wirkung auf Frösche und andere Thiere, wie dieselbe von Claude

Bernard[1]), Pelikan[2]), Kölliker[3]), Bidder und Böhlendorff[4]) u. A. beschrieben worden. Schon sehr kleine Mengen einer Lösung, subcutan beigebracht, lassen in kurzer Zeit die Lungenthätigkeit völlig aufhören, während die Pulsationen des Herzens fortdauern, ebenso die Peristaltik des Darmes bleibt und die Muskeln für elektrische Reize ihre Empfindlichkeit behalten. Die Pupillen zeigen sich bei Thieren, denen man Curarin subcutan oder durch den Mund beigebracht hat, regelmässig erweitert[5]).

---

1) A. a. O. auch Compt. rend. T. 31, p. 533.

2) „Beiträge zur gerichtlichen Medicin". Würzburg 1858.

3) Virchow's Archiv. Bd. 10, p. 1.

4) Physiol. Unters. über die Wirksamk. des amerik. Pfeilgiftes. Inaug. Diss. Dorpat 1865.

5) Anmerkung 1. Es war mir wichtig, zu erfahren, ob aus faulenden thierischen Gemischen, in denen Anwesenheit putriden Giftes nachweisbar ist, nach den für die meisten alkaloidischen Gifte brauchbaren Abscheidungsmethoden von diesem Gifte extrahirt werden könne, so dass der Anwendung eines mittelst dieser Methoden aus Körpertheilen isolirten Alkaloides zu physiologischen Experimenten Bedenken entgegengestellt werden können. Ich habe zur Lösung dieser Frage eine aus Blut gewonnene Flüssigkeit benutzt, wie sie Bergmann zu seinen Untersuchungen über putrides Gift angewendet hat und in der die Anwesenheit des genannten Giftes durch besondere physiologische Versuche dargethan war. Weder aus der sauren noch der alkalischen wässrigen Flüssigkeit konnte durch Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol, Chloroform eine Substanz gewonnen werden, die, subcutan bei Fröschen angewendet, irgend welche auffällige Reaction hervorrief. Das mit den bezeichneten Flüssigkeiten behandelt gewesene wässrige Fluidum enthielt, wie Bergmann feststellte, noch von dem putriden Gifte. Als ich ihren Verdunstungsrückstand in gleicher Weise mit Alkohol etc. behandelte, wie das zur Reinigung des Curarins nöthig, konnte kein Stoff gewonnen werden, welcher bei Fröschen physiologische Reactionen veranlasst hätte. Aus faulender Hefe wäre so allerdings putrides Gift zu gewinnen. Vergl. Bergmann „Zur Kenntniss der putriden Infection". Dorpat 1868 und med. Centralbl., Jahrg. 1868, Nr. 32.

Anmerkung 2. Einzelne asiatische Pfeilgifte, z. B. das Antiar (Milchsaft von Antiaris toxicaria Leschenault) enthalten einen zu den Herzgiften gehörigen, nicht alkaloidischen Stoff, das Antiarin, mitunter allein, mitunter auch mit Strychnin gemeinschaftlich.

Das Antiarin ist ein stickstofffreies Glycosid, es ist schuppig-krystallinisch, geruchlos, von neutraler Reaction. Bei 225° schmilzt es, bei 245° zersetzt es sich. Es ist in 251 Theilen Wasser von 22° und in 27 Theilen siedenden Wassers löslich, in 70 Theilen Alkohol und 2800 Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen es; in concentrirter Schwefelsäure und auch in Salpetersäure löst es sich ohne Farbenveränderung. Specifisch chemische Reactionen sind nicht bekannt. Antiarin hebt nicht nur die Respiration auf, sondern auch die Herzthätigkeit. Vergl. Ztschr. d. allgem. österreich. Apothekervereins Jahrg. 1869, p. 92 und Jahresb. d. Pharmacie, Jg. 1874.

Anmerkung 3. Das Cynoglossin, auf welches Didülin als im Cynoglossum officinale L vorhanden aufmerksam gemacht und welches nach Buchheim und Loos auch im Echium vulgare L und in der Anchusa officinalis L vorzukommen scheint, kann nicht wie das Curarin isolirt werden. Wir erhielten bei Befolgung der zum Nachweis des Curarins benutzten Methode aus der Hundszungenwurzel kein wirksames Alkaloid. Ueberhaupt hat dasselbe rein noch nicht

Aus den Experimenten an Thieren, welche ich mit Koch ausgeführt habe, folgt, dass das Curarin, sowohl per os als subcutan beigebracht, wenigstens z. Th. unzersetzt ins Blut gelangt und theilweise durch den Harn, theilweise durch die Faeces wieder abgeschieden wird. Ein Theil des per os eingeführten Curarins scheint im Darme unresorbirt zu bleiben. Der ins Blut gelangende wird diesem z. Th. durch die Leber wieder entzogen. Durch die Galle gelangt ein Theil des Alkaloides auch nach Subcutaninjection in den Darm. Dass der Harn curarisirter Thiere die Curarinwirkungen zeigt, haben schon Tardieu und Bidder erkannt, dass derselbe meistens Zuckerreactionen giebt, beobachteten Tardieu und Roussin. Wenn man versucht hat, den Zuckergehalt zu leugnen und die Wirkung auf alkalische Kupferlösung durch das vorhandene Alkaloid zu erklären, so muss ich mich auf die Seite Tardieu-Roussins stellen, da ich mich überzeugt habe, dass Curarin auf die alkalische Kupferlösung nicht reducirend wirkt.

Die Unterschiede zwischen Curarin und dem Methyl- und Aethylstrychnin gehen schon aus §. 170 (vergl. auch die Anm.) hervor. Ich füge noch hinzu, dass diese letztgenannten Alkaloidderivate Schwefelsäure allein nicht roth färben.

Die Chinaalkaloide: Chinin, Conchinin und Cinchonin.

§. 180. Wir wollen hier zunächst auf die Alkaloide der Strychneen einige alkaloidische Stoffe folgen lassen, die, was ihre Wirkung anbetrifft, kaum als Gifte im engeren Sinne des Wortes aufgefasst werden können, die wir aber der häufigen medicinischen Anwendung halber, welche sie finden und der Möglichkeit wegen, dass sie einmal bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung abgeschieden werden könnten, behandeln müssen. Die genannten Alkaloide kommen bekanntlich als wesentliche Bestandtheile der von verschiedenen Arten der Gattung Cinchona gesammelten Chinarinden (Cortices chinae regii seu flavi, fusci seu grisei und rubri) und einzelner aus ihnen angefertigter Medicamente vor. Sie werden ausserdem auch frei und — namentlich das Chinin — auch in Form ihrer Salze (Sulfate, Chlorwasserstoffverbindung, Phosphat, Arseniat und Arsenit, Acetat, Citrat, Urat) und Doppelsalze (Chinio-ferrum citricum etc.)

---

dargestellt werden können, doch haben die Versuche von Buchheim und Loos ergeben, dass es durch Gerbsäure und Phosphormolybdänsäure gefällt, durch Aether aus alkalischer Lösung langsam ausgeschüttelt werden kann, dass es aus Aether wieder in verdünnte Phosphorsäure übergeht und dass es minder energisch wie Curarin wirkt. (Vergl. Didülin Med. Centrlbl. Jahrg. 1868, p. 211 u. Buchheim „die pharmacolog. Gruppe des Curarins“ p. 14).

Anmerkung 4. Das Samandrin, der alkaloidische Bestandtheil des Salamander- und Krötengiftes ist von Zalewsky untersucht. Es ist in Wasser leicht löslich, alkalisch reagirend, durch Phosphormolybdänsäure und Platinchlorid fällbar. Absoluter Alkohol und Aether scheinen nicht zu lösen. Weiteres siehe aus der Originalabh. in Hoppe-Seyler's Med. chem. Untersuch. Bd. I, p. 85.

medicinisch benutzt. Der Gehalt der Chinarinden an Alkaloiden schwankt zwischen 0,5 und 10 %. Im Allgemeinen sind die gelben und rothen Rinden die alkaloidreichsten; in der Königschina prävalirt die Menge des Chinins vor der des Cinchonins, in den braunen Chinarinden umgekehrt die des Cinchonins.

Wenn man in Folge unvorsichtigen Gebrauches beim Chinin auch einige Male bedenkliche Zufälle bei Menschen eintreten sah, so dürfte doch wohl bisher noch sehr selten ein solcher Fall zur Beurtheilung einem Gerichtschemiker vorgelegt worden sein. Am ersten könnte ihm noch einmal die Frage entgegentreten, ob ein Medicament, von dem noch ein Rest zur Disposition steht, die vom Arzte verordnete Menge Chinin enthalte oder nicht.

Ueber die Wirkung der Chinaalkaloide, namentlich wo sie in grossen Dosen zur Anwendung gelangten, ist das Betreffende in den Lehrbüchern der Toxikologie einzusehen. Vergl. Arch. f. Phys. Jg. 2, p. 295, ib. p. 200 und Jg. 3, p. 93.

Die beiden letztcitirten Arbeiten sind von Kerner. Sie beschäftigen sich mit den Methoden des Nachweises des Chinins, mit der Resorption und den Abscheidungswegen derselben und bemühen sich auch, die Frage quantitativ zu erledigen. Es geht aus ihnen hervor, dass das Chinin vom Magen aus meistens schnell ins Blut übergeht, dass es in der Blutbahn grösstentheils einer chemischen Umwandlung erliegt, durch welche ein neuer Körper, wahrscheinlich Hydroxylchinin, entsteht. Letzterer theilt die Chlorwasser-Ammoniakreaction und die Chlorwasser-Ferridcyankaliumreaction des Chinins, fluorescirt auch wie dieses, schmeckt aber nicht mehr bitter und besitzt andere Wirkungen. Er verlässt grösstentheils (bis 90 %) mit dem Harn des Körpers. Geringe Mengen finden sich auch in den Faeces. Wenn man eine Zeit lang glaubte, dass Chinin vom Darme aus überhaupt nicht resorbirt werden könne, so hat Johannson das Unhaltbare dieser Ansicht dargethan.

In Gemeinschaft mit Letzterem habe ich die Vertheilung des Cinchonins im Thierkörper untersucht[1]). Unsere Versuche bestätigen, dass Cinchonin stärkere physiologische Wirkungen als das Chinin besitzt. Die Resorption, Vertheilung und Abscheidung erfolgt ziemlich analog wie beim Chinin. Namentlich wird auch das Cinchonin in der Blutbahn in einen neuen alkaloidischen Körper umgewandelt, der nicht bitter schmeckt, sich in reinem Wasser leicht, schwieriger in säurehaltigem löst, so dass es aus Wasserlösungen durch Säuren partiell gefällt werden kann. Der Körper wird z. Th. durch den Harn, in geringer Menge durch die Faeces ausgeschieden. Auch im Speichel ist er nachweisbar.

§. **181.** Ueber die Abscheidung der Chinaalkaloide muss hier Folgendes gesagt werden. Die Methode von Erdmann-Uslar und die Mo-

---

1) „Beitr. z. gerichtl. Chem.", p. 96 und Johannson „Beitr. z. Kenntniss der Cinchoninresorption". Diss. Dorpat 1870.

dification meiner Methode, bei der Chloroform als Extractionsmittel benutzt wird, liefern die drei Alkaloide leicht (nur Cinchonin geht auch aus saurer Lösung spurweise in Chloroform über). Die Methode mit (warmem) Benzin liefert allerdings die drei Alkaloide, doch krystallisirt aus der Lösung das Cinchonin sehr leicht aus, und das namentlich beim Erkalten. Man müsste bei einer dem Siedepunkte des Cinchonins nahen Temperatur ausschütteln und auch die Trennung der wässrigen und Benzinlösung in der Wärme bewerkstelligen. Petroleumäther ist nur bei der Aufsuchung des Chinins zu gebrauchen und die Lösung scheidet auch bald einen Theil des Alkaloides krystallinisch ab, aus diesem Grunde möge er nur dort und mit der nöthigen Vorsicht benutzt werden, wo man a priori andere Alkaloide ausschliessen will. Die Stas'sche Methode kann nur für die Abscheidung des Chinins und Conchinins gebraucht werden. Das im Körper entstehende Zersetzungsprodukt des Cinchonins lässt sich noch leichter durch Benzin gewinnen als dieses.

§. **182.** Dass man es in der That mit einem der Chinaalkaloide zu thun hat, erkennt man an folgenden Eigenschaften derselben:

Chinin wird beim Verdunsten seiner Alkohol-, Aether-, Amylalkohol-, Chloroform- oder Benzinlösung[1]) als amorphe, farblose Masse erhalten, die beim vorsichtigen Erwärmen zu farbloser Flüsigkeit schmilzt, luftbeständig, geruchlos, sehr bitter ist, geröthetes Lackmus bläuet. Aus warmem Petroleumäther scheidet es sich krystallinisch ab. Es löst sich in 2024 Theilen kalten Wassers und in 760 Theilen kochenden Wassers. Absoluter Alkohol und Weingeist von 90° Tr. lösen es sehr leicht, ersterer 79%, verdünnter Weingeist nimmt weniger auf; ein solcher von 0,936 sp. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur 3,3%, bei Siedehitze etwa 50%. Aether nimmt 4,4% auf, Chloroform 53%, auch Benzol löst beträchtliche Mengen. Die Lösungen des Chinins sind linksdrehend[2]). Die wässrigen Lösungen zeigen die bekannte Fluorescenz in Blau[3]). In der Hitze sublimirt das Chinin nicht; es schmilzt, bräunt sich später und verbrennt unter Zurücklassung voluminöser Kohle.

Verdünnte Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure etc. lösen das Chinin leicht; aus nicht zu verdünnten Lösungen kann es durch Neutralisiren mit Ammoniak oder Kalihydrat, kohlensaure Alkalien, auch durch Kalk, Magnesia etc., theilweise abgeschieden werden und zwar krystallinisch und je nach den Umständen mit verschieden hohem Gehalt an Krystallwasser. Ueberschuss der Fällungsmittel löst einen Theil oder alles Chinin wieder auf. Auch Chlorammoniumsolution und

---

[1]) Diese Angabe bezieht sich auf in der Wärme verdunstete Benzinlösung. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ebenso, wenn bei Siedetemperatur gesättigt und abgekühlt, liefert die Chininlösung Krystalle, doch soll in letzterem Falle eine Benzolverbindung vorliegen.

[2]) Vergl. Hesse, Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 176, p. 189. Ibid. über verschiedene andere Alkaloide etc.

[3]) Flückiger sagt darüber, dass durch dieselbe noch $^1/_{10000}$ % in Lösungen erkannt werde. Bei Gegenwart freier Säure und wenn man auf einem Hindergrund von schwarzem Papier den directen Sonnenstrahlen aussetzt, noch $^1/_{100000}$ %; falls man durch eine biconvexe Linse seitlich Licht einfallen lässt, noch $^1/_{200000}$ %. Kleinste Mengen dürfte man in schwefelsaurer Lösung erkennen, falls man durch die Linse Magnesiumlicht einfallen lässt. Vergl. auch Kerner. Bence Jones hat aus der Niere höherer Thiere einen Stoff isolirt, welcher in der Fluorescenz mit dem Chinin übereinstimmen soll. Er extrahirt mit sehr verdünnt schwefelsäurehaltigem Wasser, neutralisirt den filtrirten Auszug mit Natronhydrat und gewinnt das „animalische Chinin" durch Ausschütteln mit Aether. Ich bin bisher bei der Untersuchung frischer thierischer Substanzen auf Alkaloide nach den von mir empfohlenen Methoden diesem Stoffe nicht begegnet und fürchte vorläufig auch nicht, dass er beim Nachweis des Chinins Irrthümer herbeiführen werde. Vergl. auch §. 162.

Kalkwasser vermögen viel mehr Chinin als reines Wasser zu lösen[1]). Die Bicarbonate der Alkalien fällen sogleich, falls die Lösung nicht verdünnter als 1:100 ist, allmählig in 1—2 Stunden kann 1:150, erst nach 12—24 Stunden 1:200 ausfallen (Unterschied von Strychnin und Brucin). Die Bitterkeit des Chinins wird nach Flückiger nicht mehr in Lösungen 1:100000 bemerkt.

Ausser den schon mitgetheilten Reactionen des Chinins mit den Gruppenreagentien sind noch folgende besonders beachtenswerth:

1. Chininsalzlösungen (bis 1 : 5000) werden durch Chlorwasser nicht gefärbt oder getrübt. Bringt man aber zu einer solchen, mit wenig überschüssigem Chlorwasser[2]) versetzten, Chininlösung später Ammoniak, so fällt dieses grüne Flocken, die sich im Ueberschusse von Ammoniak zu schön smaragdgrüner Flüssigkeit lösen. Letztere Lösung wird bei genauem Neutralisiren mit einer Säure himmelblau, damit übersättigt violett bis feuerroth. Ammoniak macht sie wieder grün. Ebensowenig als Chinin (und die übrigen Chinaalkaloide), wenn sie nicht in sehr grosser Menge vorhanden, die Reaction des Strychnins mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd stören, ebensowenig stört andererseits Strychnin diese Reaction des Chinins (und Conchinins). Man kann noch 0,005 Grm. Chinin bei Gegenwart von eben so viel Strychnin erkennen (cfr. p. 163).

2. Mischt man die Lösung (bis 1:2500) in Chlorwasser mit etwas Blutlaugensalz und fügt dann Ammoniak hinzu, so tritt dunkelrothe Färbung ein.

3. Ueberjodsäure wird durch Chinin unter Abscheidung von Jod zerlegt, das freigewordene Jod kann an der blauen Färbung, die es Stärkekleister verleiht oder durch die violette Färbung, welche mit der Flüssigkeit geschütteltem Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ertheilt wird, erkannt werden.

4. Aus den Lösungen des Chinins scheidet fünffach Schwefelkalium rothen terpentinartigen Niederschlag ab.

5. Cyankalium färbt die Lösungen roth.

§. **183.** Von Chininsalzen ist namentlich das basische Sulfat als das meist angewendete beachtenswerth. Es krystallisirt in weissen, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln, ist in reinem Wasser schwer, in säurehaltigem leichtlöslich. Weingeist von 0,85 sp. Gew. löst etwa sein gleiches Gewicht. Sehr schwerlöslich ist das Kaliumdoppeltartrat des Chinins.

Ueber das Verhalten des Chinins in Gemengen mit Morphin siehe §. 235.

§. **184.** **Conchinin** (Betachinin, Chinidin, Cinchotin)[3]). Diese Base

---

[1]) Ueber das verschiedenartige Verhalten der Chinin-, Conchinin- und Cinchoninsulfate gegen Ammoniak und eine darauf basirte Unterscheidungsmethode derselben vide Kerner, Zeitschr. f. anal. Chemie. Jahrg. 1, p. 150.

[2]) Zu wenig Chlorwasser lässt grünweissen Niederschlag entstehen, zu viel nur eine gelbe Färbung. Bromwasser kann nach Flückiger das Chlorwasser ersetzen.

[3]) Auf die verschiedenen von Kerner als α und γ Chinidin unterschiedenen Modificationen kann hier nicht eingegangen werden. Letzteres hält Hesse für krystallinisches Chinin, β Chinidin für Conchinin (vergl. Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 166, p. 217 — 1873).

stimmt mit dem Chinin in den meisten Eigenschaften überein. Sie theilt namentlich die Reactionen gegen Chlorwasser und Ammoniak, sowie Chlorwasser, Blutlaugensalz und Ammoniak (letztere Reaction tritt stärker als beim Chinin hervor, es kommt dabei zur Abscheidung von braunen Flocken). Sie zeigt ferner die alkalische Reaction in wässriger Lösung, die Fluorescenz, den bittern Geschmack desselben u. s. w.

Die Hauptunterschiede zwischen Chinin und Conchinin liegen in der grösseren Neigung des letzteren aus alkoholischen und ätherischen Lösungen sich beim Verdunsten krystallinisch abzuscheiden, in dem Verhalten gegen das Licht (Conchinin wirkt rechtsdrehend), in der geringeren Löslichkeit des Conchinins in Wasser (es bedarf 1680 kaltes Wasser) und wässrigem Ammoniak[1]). Durch saures kohlensaures Natron wird es aus seinen Lösungen in der Kälte nicht, wohl aber beim Erhitzen gefällt. Der ursprünglich amorphe Niederschlag wird später krystallinisch.

Es löst sich bei 10° C. in 76,4 Theilen Aether und 19,7 Theilen Alkohol von 80%. Seine Chlorwasserstoffverbindung ist in 325 Theilen Aether (bei 10°), (die des Chinchonidins weit leichter löslich). Petroleumäther löst nur das amorphe Conchinin und auch das nur sehr spärlich.

Endlich unterscheidet sich das Conchinin von allen anderen Chinaalkaloiden dadurch, dass in seinen neutralen Lösungen eine genau neutralisirte Lösung von Jodkalium weissen pulverigen Niederschlag hervorbringt.

§. 185. **Cinchonin** unterscheidet sich vom Chinin (resp. Conchinin) durch folgende Eigenthümlichkeiten:

Es krystallisirt (aus alkoholischer Lösung) leicht in weissen luftbeständigen Nadeln des zwei- und eingliedrigen Systems, die wasserfrei sind. Auch aus wässrigen Lösungen seiner Salze wird es durch Basen in wasserfreien Krystallen abgeschieden. Es ist sublimirbar bei 220°; geschmolzen bei 150° C., erstarrt es beim Erkalten wieder krystallinisch. Es ist rechtsdrehend. In Wasser löst es sich schwer[2]) (bei + 10° in 3810 Theilen und in 2500 siedendem). Weingeist (von 0,852 sp. Gew.) löst bei + 20° C. 0,79% bei Siedehitze bedeutend mehr, so dass die kochend gesättigte Lösung beim Erkalten einen Theil des Alkaloides (krystallinisch) abscheidet. Absoluter Alkohol nimmt bei 17° C. 0,8% auf. Aether von 0,7305 sp. Gew. löst bei + 20° C. 0,29% (nach Hesse — andere Autoren geben die Löslichkeit viel geringer an) jedenfalls ist es in dieser Flüssigkeit viel schwerer löslich als Chinin. Chloroform löst nach Oudemans 0,28%, alkoholhaltiges mehr[3]). Petroleumäther löst nur, solange es amorph, Spuren, Benzin löst es in der Wärme, scheidet aber beim Erkalten fast sämmtliches Cinchonin krystallinisch ab. Die wässrigen Lösungen der Cinchoninsalze fluoresciren nicht. Cinchonin, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, wird durch Kali, Natron, Ammoniak, kohlensaure Alkalien gefällt und durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst. Saure kohlensaure Alkalien fällen aus Lösungen bis zur Verdünnung 1:200 sogleich.

Cinchonin, in Chlorwasser gelöst, wird mit Ammoniak weiss gefällt, die grüne Farbe, die Chinin und Conchinin

---

[1]) Vergl. Kerner a. a. O.

[2]) Dagegen ist das basische Sulfat weit leichter als das des Chinin in Wasser löslich (in 54 Theilen).

[3]) Das sogenannte Betacinchonin soll erst in 268 Theilen Chloroform löslich sein.

zeigen, bleibt aus; ebenso giebt Cinchonin die Reaction mit Chlorwasser, Blutlaugensalz und Ammoniak nicht.

Ueber das Verhalten gegen Platinkaliumcyanür, Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure[1]) u. s. w. ist schon bei den Gruppenreagentien die Rede gewesen. Die Empfindlichkeit der Reagentien ist folgende:

Kaliumquecksilberjodid giebt selbst noch in $^1/_{10}$ CC. einer Solution 1 : 600000 Opalescenz.

In Portionen von $^1/_{10}$ CC. bewirkt

Phosphormolybdänsäure bei 1 : 500000 Opalescenz, bei 1 : 400000 giebt sie schwache, bei 1 : 200000 deutliche Trübung. Ebenso wirkt Kaliumwismuthjodid.

Pikrinsäure giebt bei 1 : 200000 geringe, bei 1 : 100000 deutliche Trübung, die bei Ueberschuss des Reagens schwindet.

Goldchlorid giebt bei 1 : 200000 erkennbare, bei 1 : 100000 schwache Trübung.

Kaliumkadmiumjodid liefert bei 1 : 500000 starken Niederschlag, bei 1 : 100000 erst allmählig eine Trübung.

Gerbsäure bewirkt bei 1 : 40000 erst nach etwa einer Minute schwache Trübung.

Quecksilberchlorid wirkt nur bei 1 : 10000 noch schwach,

Palladiumchlorür und Platinchlorid bei 1 : 500, ersteres höchstens noch bei 1 : 1000.

Kaliumbichromat giebt auch in Solutionen 1 : 500 keine Trübung mehr.

Bei all' diesen Proben war das Alkaloid in verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) gelöst.

Jodtinctur fällt aus den salzsauren Lösungen des Cinchonins braunen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Auch Jod in Jodkaliumsolution präcipitirt (1 : 500000). Letzterer Niederschlag wird durch unterschwefligsaures Natron entfärbt und Cinchonin daraus abgeschieden.

Sonstige Reactionen:

1. Ueberjodsäure wird durch Cinchonin unter Abscheidung von Jod zerlegt.

2. Chlorkadmium giebt weissen, krystallinisch werdenden, Niederschlag.

3. Gelbes Blutlaugensalz (es darf kein Ueberschuss an Säure vorhanden sein) gelblich weissen Niederschlag, der beim Erwärmen verschwindet und nach dem Erkalten wiederum (krystallinisch) auftritt (Chinin soll nur amorphen Niederschlag geben). In Lösungen 1 : 500 bleibt er aus.

4. Rhodankalium fällt (aus wässriger Lösung) weissen käsigen Niederschlag, beim Stehen krystallinisch werdend, beim Erhitzen sich lösend, in Alkohol leichtlöslich. Auch dieser Niederschlag entsteht bei 1 : 500 nicht mehr.

---

[1]) Gallussäure präcipitirt nicht.

Die Reaction gegen Rhodankalium verwenden Stoddart und Schrage zu einer Unterscheidung der verschiedenen Chinaalkoloide. Man soll einen Tropfen der neutralen Alkaloidsalzlösungen auf dem Objectträger mit wenig sehr conc. Rhodankaliumlösung (1 : 1) zusammenbringen und nach Ueberdecken mit dem Deckgläschen ca. 30 Minuten stehen lassen. Es sollen dann Chininsalze isolirte sternförmige Drusen aus spiessigen Krystallen, Cinchoninsalze Gruppen fächerförmiger Drusen aus derberen Krystallnadeln bilden, welche allmählig das Gesammtbild eines Equisetum oder einer Grasfläche darbieten. Conchininsalze geben ölige, allmählig erstarrende Tröpfchen, perlschnurartig an einander gereiht.

5. Fünffach-Schwefelkalium fällt weissen Niederschlag.

6. Leimlösung wird durch Cinchonin nicht präcipitirt.

§. **186.** Eine Trennung des Chinins vom Strychnin kann mit Hülfe der leichteren Löslichkeit des ersteren in absolutem Alkohol geschehen, in concentrirteren Lösungen auch auf Grundlage der Fällbarkeit des Chinins aus mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen durch saures kohlensaures Natron. Letzterer Umstand könnte auch benutzt werden, wenn Chinin von Brucin getrennt werden sollte. Conchinin verhält sich auch hier im Ganzen dem Chinin ähnlich, doch ist hier das verschiedene Verhalten gegen Petroleumäther in Betracht zu ziehen, welches möglicherweise wie zur Unterscheidung des Chinins von Conchinin und Cinchonin auch bei der des Cinchonins und Conchinins vom Strychnin und Brucin Benutzung finden könnte. Uebrigens kann Strychnin und Brucin vom Cinchonin auch auf Grundlage der Neigung des letzteren, aus kalter schwefelsaurer Lösung durch saures kohlensaures Natron sogleich gefällt zu werden, getrennt werden. Ueber die Trennung der Chinaalkaloide vom Curarin ist das Nöthige schon früher hervorgehoben. (Vergl. §. 158, 161 und 178.)

§. **187.** Die Beständigkeit der Chinaalkaloide ist jedenfalls bedeutend geringer als die des Strychnins. Schon nach kurzer Zeit zersetzen sich die wässrigen Lösungen ihrer Salze, oft unter Braunwerden und Abscheidung brauner Massen.

Indessen liess sich doch aus Mischungen von 0,02 Grm. Cinchoninsulfat in 100 CC. Blut nach einem Monat Alkaloid wiedergewinnen.

§. **188.** Das in den meisten Eigenschaften mit dem Cinchonin übereinstimmende Cinchonindin soll linksdrehend sein. Es soll sich in 2580 Theilen Wasser von 17° lösen; seine Lösungen sind wenig bitter. Durch Seignettesalz wird es wie Chinin gefällt.

§. **189.** Das in Chininfabriken als Nebenprodukt gewonnene und hie und da in der Medicin benutzte Chinoidin kann als ein Gemenge verschiedener Modificationen der Chinaalkaloide mit einem besonderen Alkaloide (de Vrij) und harzigen Materien angesehen werden. Aus älteren Proben der Substanz kann man mitunter durch Benzin etc. noch krystallinische Alkaloide ausziehen, das neuerdings producirte Präparat scheint nur amorphe Gemengtheile zu enthalten. Chinoidin ist braun, in reinem

Wasser unlöslich, in schwefelsäurehaltigem leichtlöslich, auch in Alkohol und Aether leichtlöslich. Beim Neutralisiren der sauren wässrigen Lösung fällt es theilweise aus. Aus saurer Lösung lässt es sich mittelst Benzin etc. nicht völlig fortnehmen, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak kann man einen Theil in Benzin überführen. Es schmeckt intensiv bitter. Ueber das Verhalten gegen Phosphormolybdänsäure etc. siehe §. 159.

Caffein (Thein) und Theobromin.

§. **190.** Aehnliche Gründe als diejenigen, welche zur Aufnahme der oben abgehandelten Chinaalkaloide veranlassten, werden auch eine kurze Besprechung dieser in einzelnen Genuss- und Heilmitteln vorkommenden Pflanzenbasen rechtfertigen, trotzdem auch sie, wenigstens bei höheren Thieren, erst in verhältnissmässig bedeutenden Dosen Vergiftungssymptome veranlassen. Ueber ihre Schicksale nach Einführung in den Thierkörper sind wir nur zum Theil unterrichtet.

Strauch hat [1]) einige Versuche vorgelegt, die bei Anwendung sehr grosser Caffeinmengen Uebergang des Alkaloides in den Harn beweisen. Man hat diese und einige Mittheilungen von Schwengert benutzt, um die Meinung zu begründen, dass jeder Caffee- oder Theetrinker im Harn Alkaloid haben müsse. Es ist aber nach Experimenten Neubauer's und Almen's, die ich wiederholt habe, als bewiesen anzusehen, dass die gewöhnlich consumirten Dosen von Caffee und Thee kein Caffein in den Harn bringen.

Caffein (Thein, Guaranin) ist bisher ausser in den Samen und Blättern der Caffeepflanze (Caffeebohnen durchschnittlich = 1 $^0/_0$) in den Blättern des Theestrauches (1,5 — 4$^0/_0$), auch in den Früchten der Paullinia sorbilis Mart. und der daraus angefertigten Guarana (1 — 5 $^0/_0$), in den Blättern und jüngeren Zweigen der Ilex paraguayensis Hook. (Paraguay-Thee = 0,5 — 8 $^0/_0$), und Ilex Cassine (0,122 $^0/_0$), im Buschthee von Cyclopia genistoides (0,13 $^0/_0$), der Colanuss (Samen der Cola acuminata R. Br. = 2$^0/_0$); Theobromin vorläufig nur in dem Samen der Cacaopflanze, den sogenannten Cacaobohnen (durchschnittlich 1,5 $^0/_0$), nachgewiesen.

§. **191.** Für diese beiden mit einander homologen und nah verwandten Alkaloide ist die grosse Neigung beachtenswerth, bei erhöhter Temperatur zu sublimiren, ferner die geringe Neigung, die sie besitzen, sich mit Säuren zu Salzen zu combiniren.

Letztere Eigenschaft ist für uns praktisch von Wichtigkeit. Wollten wir versuchen, nach der von mir empfohlenen Abscheidungsmethode diese Alkaloide ähnlich den Strychnos- und Chinaalkaloiden zu isoliren, so würden wir nicht unseren Zweck erreichen. Eine **saure** wässrige Lösung von Caffein giebt, wenn sie mit Benzin oder Chloroform oder

---

[1]) Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. Bd. 16, p. 174.

Amylalkohol mehrmals extrahirt wird, schliesslich alles Alkaloid an letztere Flüssigkeiten ab. Theobromin geht weder aus saurer noch alkalischer Lösung in Benzin über. Theobromin ist in dieser Flüssigkeit fast unlöslich. So wie man anstatt derselben eine Flüssigkeit wählt, die Theobromin (in der Wärme) löst, am besten Amylalkohol oder auch Chloroform, so erreicht man auch mit saurer wässriger Lösung ganz ähnliche Erfolge wie beim Caffein. Unterbleibt die Extraction der sauren wässrigen Flüssigkeit mit Benzin oder Amylalkohol, dann allerdings würden die beiden Alkaloide auch aus alkalischer Lösung in das geeignete Lösungsmittel überwandern. Caffein und Theobromin würden demnach auch bei Benutzung der von mir für Strychnin und andere Alkaloide empfohlenen Abscheidungsmethode nicht zu Verwechselungen Veranlassung bieten. Wollen wir Caffein aufsuchen, so haben wir uns an die Benzinlösung zu halten, die bei der Ausschüttelung des aus dem Object dargestellten sauren wässrigen Auszuges erlangt wird. Es ist höchst charakteristisch, wie sehr geneigt das Caffein ist, sich aus der Chloroform- oder Benzinlösung, selbst beim Verdunsten in der Wärme, in langen nadelförmigen Krystallen abzuscheiden. Soll auch auf Theobromin Rücksicht genommen werden, so würde man nach der Reinigung jenes sauren Auszuges mit Benzin eine Extraction der auf 60—70° C. erwärmten Flüssigkeit mit Amylalkohol oder Chloroform vornehmen[1]). Die genannten Lösungsmittel hinterlassen Theobromin beim Verdunsten (in der Wärme) krystallinisch; es bleibt aber lange nicht so schön krystallisirt zurück als Caffein. Durch Petroleumäther werden beide Alkaloide weder der sauren noch alkalischen Lösung entzogen.

§. **192.** Das **Caffein** kann an folgenden Eigenschaften erkannt werden:

Es krystallisirt in weissen nadelförmigen oder baumförmigen Massen (6seitigen Säulen), schmeck schwach bitter, reagirt kaum alkalisch, schmilzt bei 177,8° C., sublimirt bei 184,7° ohne Zersetzung und ohne charakteristischen Geruch zu verbreiten[2]). Es löst sich in kaltem (in 98 Theilen), leicht in heissem Wasser, krystallisirt aus dieser Lösung wasserhaltig. Weingeist von 85 % Tr. löst 4 % (bei 20° C.), wasserfreier Alkohol nimmt weniger auf. Aether löst etwa 0,33 %. Benzin, Amylalkohol und Chloroform lösen beträchtliche Mengen.

Verdünnte Säuren lösen Caffein, die Lösungen werden durch Kali etc. nicht getrübt; Ammoniak und verdünnte Kalilauge nehmen sogar mehr Caffein als reines Wasser.

Caffein mit Chlorwasser (oder einem Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali) erwärmt, so dass die Flüssig-

[1]) Auch hier müssen mehrmals neue Mengen des Amylalkohols angewendet werden, denn Amylalkohol löst auch nur ziemlich geringe Mengen des Alkaloides auf einmal.

[2]) Beim Brennen der Kaffeebohnen geht das Caffein nicht völlig fort; in schwarzem Kaffee, wie derselbe z. B. bei Alkaloidvergiftungen als Antidot gereicht wird, kann man nach meiner Methode das Caffein leicht darthun.

keit allmählig verdunstet, hinterlässt eine rothbraune Masse, welche mit Ammoniak eine prachtvoll purpurviolette Farbe annimmt. Am besten verdunstet man, wenn kleine Mengen vorhanden sind, die mit Chlorwasser erhaltene Flüssigkeit in einem Uhrgläschen und deckt dieses, wenn der Rückstand erkaltet und dann leise befeuchtet ist, über eine Glasplatte, auf welcher man einen Tropfen starken Aetzammoniaks freiwillig verdunsten lässt. Ueberschuss von Ammoniak hebt die Reaction wieder auf. Wird Caffein mit rauchender Salpetersäure erwärmt und dann die Flüssigkeit vorsichtig verdunstet, so hinterbleibt ein rothgelber Rückstand, der sich gegen Ammoniak wie der vorige verhält. Verdünnte Salpetersäure giebt, je nach der Concentration, verschiedene Zersetzungsprodukte. Die ersterwähnte Caffeinreaction ist bei Gegenwart von Brucin und Emetin gestört. Strychnin hindert nicht, so dass noch 0,00005 Grm. Caffein bei Gegenwart von 0,0005 Grm. Strychnin nachzuweisen sind (conf. p. 163).

Sonstige Reactionen:

1. Aus concentrirten Lösungen des Caffeins fällt salpetersaures Silberoxyd weissen, kugelig-krystallinischen Niederschlag.

2. Sublimat fällt ebenfalls, wie schon früher angezeigt, Krystallmassen, die sehr charakteristisch sind.

3. Chlorpalladium fällt gelben, schuppigen Niederschlag.

4. Alkoholische Lösung von Caffein giebt mit Quecksilbercyanid krystallinischen Niederschlag.

§. 193. **Theobromin** bildet ein farbloses Krystallpulver (2 und 2gliedr. Syst.). Es ist bittrer als das Caffein, sublimirt zwischen 290—295° C., ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, in Alkohol, Aether, Benzin noch weniger löslich als in Wasser, in Chloroform und warmem Amylalkohol etwas leichter, in Petroleumäther nicht löslich.

In verdünnten Säuren löst es sich; seine Salze werden schon durch Wasser zerlegt.

Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich ganz so wie Caffein.

Sonstige Reactionen:

1. Mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd (nicht zu lange) gekocht, soll es eine (filtrirt) farblose Flüssigkeit geben, welche die Haut rothbraun färbt und mit Magnesia indigblaue Farbe annimmt?

2. Kochendes Barytwasser entwickelt kein Ammoniak aus Theobromin.

3. Salpetersaures Silberoxyd verhält sich im Allgemeinen gegen Theobromin ebenso wie gegen Caffein. Sublimat giebt zwar auch einen Niederschlag, doch muss die Lösung des Theobromins concentrirter als beim Caffein sein.

Piperin und Cubebin.

§. **194.** Auch diese Stoffe haben wir hauptsächlich nur deshalb hier zu betrachten, weil sie uns zufällig einmal bei einer gerichtlich-chemischen

Untersuchung aufstossen könnten. Bekanntlich macht das Piperin einen Bestandtheil des schwarzen (ca. 2,5%), weissen und langen Pfeffers aus. Das Cubebin kommt in den als Arzneimittel benutzten Cubeben (unreife Beeren der Cubeba officinalis Miq.) vor. Letzteres ist stickstofffrei, nicht giftig und überhaupt nur hier aufgeführt, weil es ähnlich einzelnen Alkaloiden abgeschieden werden kann, und mit einzelnen derselben in der Reaction gegen Schwefelsäure Uebereinstimmung zeigt[1]).

§. **195.** Das **Piperin** ist ebenfalls eines derjenigen Alkaloide, bei denen bei Befolgung meiner Abscheidungsmethode keine Gelegenheit zu Verwechslungen mit Strychnin etc. geboten ist. Einmal ist dasselbe selbst in säurehaltigem Wasser äusserst schwerlöslich, so dass kaum Spuren dieses Alkaloides in Lösung gehen werden, wenn man das Object einer gerichtlich-chemischen Untersuchung mit verdünnter Säure behandelt. Sodann aber würden die geringen Mengen des Alkaloides, die etwa in der sauren wässrigen Flüssigkeit gelöst oder suspendirt wären, durch Schütteln derselben mit Benzin, Amylalkohol, Chloroform oder (allmählig) mit warmem Petroleumäther entzogen werden.

Wollte man das Piperin einmal aufsuchen, so müsste man den in saurem Wasser unlöslichen Rückstand des Objectes trocknen, pulvern, mit Alkohol von 90 bis 95% Tr., der es leicht löst, heiss ausziehen, die filtrirte Tinctur unter Zusatz von Aetzkalk zur Trockne bringen und den hier erhaltenen Rückstand wieder mit Alkohol (Benzin oder warmem

---

[1]) An dieser Stelle mag auch des Salicins, des glycosidischen Bestandtheiles verschiedener Weidenrinden, gedacht werden. Auch dieses, sowie seine Zersetzungsprodukte Saligenin und Saliretin, werden durch concentrirte Schwefelsäure (ziemlich schnell) intensiv roth gefärbt und könnten mit Veratrin und einigen anderen Alkaloiden verwechselt werden. Nach meinen Erfahrungen geht das Salicin, wo es in wässriger Flüssigkeit vorliegt, in Petroleumäther, Benzin und Chloroform nicht über, weder wenn die Flüssigkeit sauer, noch wenn sie alkalisch reagirt. Von Amylalkohol wird es sowohl saurer, wie auch alkalischer Lösung in kleiner Menge entzogen. Es kann durch den charakteristischen Geruch nach salicyliger Säure, den es beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (c. 1 : 4) und chromsaurem Kali giebt, erkannt werden. Gelingt es, etwas der entstandenen salicyligen Säure abzudestilliren, so kann diese dadurch constatirt werden, dass man eine Spur neutralen Eisenchlorides zusetzt. Die Flüssigkeit muss violett gefärbt werden. Die Färbung mit der Schwefelsäure tritt auch bei Gegenwart von sehr wenig Salpetersäure ein, aber meist erst im Verlauf einiger Minuten. Eine Verwechselung mit Brucin ist schon deshalb nicht gut möglich. Vom Veratrin unterscheidet sich Salicin, abgesehen von den bereits angedeuteten Differenzen, auch noch durch das Verhalten gegen concentrirte Salzsäure, die beim Salicin keine solche Veränderungen wie beim Veratrin veranlasst (§. 222). Mit Fröhde'schem Reagens giebt Salicin schön violettrothe Lösung, deren Farbe viel beständiger ist, als die des Morphins. — Populin wird ebenfalls durch Schwefelsäure roth und durch Fröhde'sches Reagens violettroth gefärbt, doch nicht so lebhaft als Salicin. Aus einem sauren Auszuge von Pappelrinde (im Frühjahre gesammelt) kann man durch Behandlung, wie sie zur Isolirung von Alkaloiden vorgeschrieben worden, das Populin durch Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform fortnehmen.

Petroleumäther) extrahiren. Beim Verdunsten seiner Lösung in Petroleumäther hinterbleibt es prachtvoll krystallinisch.

Das Piperin krystallisirt aus Alkohol etc. in gelblichen Krystallmassen, die dem rhombischen Systeme angehören. Es reagirt neutral und zeigt erst nach längerer Zeit im Munde scharfen Geschmack, den die alkoholische Lösung sogleich äussert. In Betreff des oben bereits mitgetheilten Verhaltens gegen Lösungsmittel ist noch hinzuzufügen, dass es in Aether schwer löslich ist.

Ueber das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure ist schon früher die Rede gewesen. Es ist die hier eintretende Reaction ziemlich charakteristisch.

Eine andere Reaction besteht nach Hager darin, dass man Piperin (oder den mit Alkohol erhaltenen Auszug des mit Bleioxydhydrat behandelten Objectes) in einem Kölbchen mit einigen Tropfen 40 % Salpetersäure befeuchtet, erwärmt und das mit neuen Säuremengen so oft wiederholt, bis sich das Piperin in eine dunkle, ölige Masse verwandelt hat. Man setzt nach dem Erkalten einige Tropfen Kalilauge hinzu und erhitzt, indem man die abdestillirenden, nach Ammoniak und Pfeffer riechenden, Dämpfe in Wasser leitet. Aus der so erlangten alkalisch reagirenden Lösung scheiden sich, wenn sie hinreichend gesättigt ist, farblose Krystalle ab, während Jodjodkalium braunen, Phosphormolybdänsäure hellgelben, in Ammoniak hellblau löslichen, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid weissen, Kaliumkadmiumjodid gelatinösen Niederschlag in ihr hervorrufen. Platinchlorid, Goldchlorid, Rhodankalium und Phenylsäure fällen nicht, Pikrinsäure und Bromwasser geben vorübergehende Trübungen.

§. **196.** Das **Cubebin** ist ebenfalls in Wasser sehr schwerlöslich, geht aber beim Auskochen von Cubeben mit schwefelsäurehaltigem Wasser theilweise in die Abkochung über. Letzterer wird es, auch wenn sie sauer reagirt, durch Benzin, Chloroform, Amylalkohol, (schwierig durch) Petroleumäther entzogen. Nach dem Verdunsten hinterbleibt Cubebin als weisser oder gelblicher Rückstand. Es schmilzt bei 100—105°, ist in Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Sein Verhalten gegen Schwefelsäure ist bereits besprochen. Meistens wird Cubebin in Begleitung von Cubebenöl vorkommen. Ueber dieses siehe §. 46.

Auch der grössere Theil des Cubebins müsste, wenn er abgeschieden werden sollte, in dem mit säurehaltigem Wasser erschöpften Rückstande des Objectes, ähnlich wie das Piperin, aufgesucht werden.

Ein Uebergang des Cubebins in das Blut und eine Abscheidung desselben durch den Harn ist durch Bernatzik bewiesen worden.

Berberin[1]).

§. **197** will ich ebenfalls wegen seiner weiten Verbreitung in Pflanzen, deren Theile hie und da zu arzneilichen Zwecken benutzt

---

[1]) Die ursprünglich als Xanthopikrit und Hydrastia benannten Stoffe, auch das Jamaicin sind als mit Berberin identisch erkannt. Der Name „Hydrastin“

werden[1]), (Wurzel von Berberis vulgaris L. und radix Columbo, d. i. Wurzel von Cocculus palmatus De C., ferner Wurzel der Hydrastis canadensis L. und Xanthorrhiza apiifolia Herit. und vielen anderen) hier anschliessen.

§. **198.** Dieses Alkaloid geht weder aus der sauren wässrigen Lösung seiner Salze, noch aus der durch Ammoniak alkalisch gemachten vollständig in Benzin, Chloroform oder Amylalkohol über, mengt sich aber in kleinen Mengen allen den verschiedenen Auszügen dieser Lösungsmittel bei. Petroleumäther nimmt es nicht auf. Wir würden, wenn wir das Berberin aufsuchen wollten, es theilweise in dem wässrigen Auszuge finden, der durch Benzin etc. anfangs (bei Gegenwart von Säure, dann bei Gegenwart von Ammoniak erschöpft worden. Wäre es in irgendwie grösseren Mengen vorhanden, so würde es sich schon durch seine gelbe Farbe zu erkennen geben.

Wollte man es isoliren, was übrigens, da dieses Alkaloid nicht giftig ist, kaum vorkommen wird, so müsste man den ähnlich wie oben beim Curarin behandelten Auszug zur Trockne bringen, mit Weingeist auskochen, den Weingeist verdunsten und den Rückstand kalt mit absolutem Aether behandeln. Letzterer muss das Berberin ungelöst lassen.

§. **199.** Berberin krystallisirt wasserhaltig, giebt über 100° sein Wasser ab, schmilzt bei etwa 120° zu rothbrauner Harzmasse, kann bei höherer Temperatur sublimirt werden und reagirt neutral. Kaltes Wasser löst es schwierig, Alkohol leichter, Benzin schwer, Petroleumäther und Aether gar nicht. Die Lösungen besitzen kein Rotationsvermögen, sie schmecken bitter, die wässrige Lösung giebt das Alkaloid an Kohle ab und Alkohol entzieht es der letzteren wieder.

Mit vielen Säuren verbindet es sich zu in Wasser mit goldgelber Farbe löslichen Salzen. Diese sind meistens (besonders das Sulfat) in reinem Wasser leichter löslich, als in säurehaltigem. Aus den sauren Lösungen fällt Ammoniak das Alkaloid nicht, Kalihydrat fällt in braunen Harzklumpen.

Ueber das Verhalten des Berberins gegen Schwefelsäure und Erdmann'sches Reagens ist bereits die Rede gewesen.

Sonstige Reactionen:

1. Die wichtigste Reaction ist die schon oben besprochene gegen Jod. Eine alkoholische Lösung, mit Jodjodkaliumlösung versetzt, giebt einen grünglänzenden, flimmernden Niederschlag, in dem sich mikroskopisch rothbraune, ins Violette spielende Krystalle von jodwasserstoffsaurem Berberin und farblose Krystalle von Bijodberberin nachweisen

---

kommt einem zweiten, in der Hydrastis canadensis nachgewiesenen, farblosen Alkaloide zu. Auch in der Berberis vulgaris kommt ein zweites farbloses Alkaloid, das Oxyakanthin vor. Ueber diese beiden letzteren habe ich leider bisher keine Erfahrungen sammeln können.

[1]) Ueber die Wirkung vergleiche Albers in Virchow's Arch. f. path. Anatom. Bd. 120, p. 304.

lassen; erstere polarisiren das Licht. Wenn hier allenfalls Verwechslungen mit Narcein möglich wären, so ist dies doch farblos.

2. In den Lösungen des salzsauren Berberins bringt Chlorgas anfangs rothe Färbung, dann braunen, flockigen Niederschlag hervor. Wie Kluge nachgewiesen hat, gelingt die Reaction am besten in den stark mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuerten Lösungen des Alkaloides, wenn ein grösserer Chlorüberschuss vermieden wird. Empfindlichkeit 1 : 250000.

3. Chlorsaures Kali fällt aus den Lösungen des salzsauren Berberins gelben voluminösen Niederschlag.

4. Gelbes Blutlaugensalz fällt grünlich-braune Nadeln, Rhodankalium grüngelben Niederschlag.

5. Sublimat fällt aus warmer alkoholischer Lösung nicht; beim Erkalten bilden sich gelbe Krystalle. (Verhalten in wässriger Solution vergl. §. 159, 11.)

§. **200.** Trennung von Strychnin, Cinchonin und Theobromin ist durch warmes Wasser, von Brucin und Piperin durch Petroleumäther, von Chinin, Conchinin und Cubebin durch Aether, von Caffein durch Fällen mit Kalihydrat aus wässriger Lösung zu versuchen.

Emetin.

§. **201.** Der wirksame Stoff in der Brechwurzel (Radix Cephaelis Ipecacuanhae Willd.), ausserdem auch in anderen brechenerregenden Droguen, der Radix Ipecacuanhae cyanophloea und striata od. nigra (Psychotriaarten), alba oder farinosa (Richardsonia scabra St. Hil.), vielleicht auch in den Wurzeln der Jonidium Ipecacuanha Vent. etc. vorhanden. Die officielle Ipecacuanha enthält 3 — 3,8 %.

Wenn auch Vergiftungen an Menschen bisher mit diesem Stoffe wohl nicht versucht worden sind, so kann derselbe dennoch hier nicht übergangen werden, da er in Form von Brechmitteln häufig gerade bei vermutheten Vergiftungen dargereicht wird und leicht bei Untersuchung des Erbrochenen, welches ja bei so manchen Vergiftungsuntersuchungen ein wichtiges Object bildet, abgeschieden werden könnte[1]). In derartigen Fällen könnte es zu der Vermuthung Anlass bieten, das eine Vergiftung mit einem andern Alkaloide vorliege.

§. **202.** Diese Befürchtung gewinnt umsomehr an Bestand, als nach meinen Erfahrungen das Emetin leicht nach den von mir angegebenen Abscheidungsmethoden gewonnen werden kann. Während es in saurer wässriger Lösung sich dem Gelöstwerden durch Petroleumäther, Benzin, Chloroform, Amylalkohol widersetzt, geht es aus alkalisch gemachter Lösung leicht in die 3 letzgenannten Flüssigkeiten über. Es wäre demnach zunächst bei Einhaltung des im §. 161 besprochenen Ganges Gelegenheit zu Verwechselung mit Strychnin, Brucin, Chinin, Veratrin etc. geboten. Um einer solchen Verwechselung vorzubeugen, ist beachtens-

---

[1]) Einen solchen Fall siehe meine Beitr. z. ger. Chem., p. 194.

werth, dass das Emetin in absolutem Alkohol leicht löslich ist und dadurch vom Strychnin sich trennen liesse. Es wird ferner, wo es mit Hülfe von Schwefelsäure in Wasser gelöst worden ist, aus dieser Lösung durch Ammoniak sogleich gefällt, und im Ueberschuss desselben nicht gelöst, was zur Trennung von Brucin Gelegenheit bietet. Vom Chinin unterscheidet es sich dadurch, dass es mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt nicht grün wird, vom Veratrin durch das Ausbleiben der rothen Färbung, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird. Einen zweckmässigen Weg, um das Emetin vom Chinin bei gemeinsamem Vorkommen zu trennen, kann ich nicht angeben. Aus concentrirten wässrigen Lösungen mit Veratin kann man durch Fällen mit saurem kohlensauren Natron das Emetin fortschaffen.

§. **203.** Das Emetin kommt als weisses Pulver[1]) in den Handel. Landerer will es würfelförmig krystallisirt erhalten haben, ich habe es beim Verdunsten seiner Lösungen in Petroleumäther, Benzin, Alkohol etc. nur amorph hinterbleiben sehen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem etwas, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die wässrige Lösung soll kein Rotationsvermögen besitzen; wenn ich es aus Ipecacuanha nach der früher genannten Methode abscheiden liess, so zeigte die saure wässrige Lösung (der etwas unreinen Substanz) stets deutliche Fluorescenz in Blau. Emetin schmeckt unangenehm kratzend; es reagirt alkalisch. Bei 50^0 schmilzt es. Ebenso wie durch Ammoniak wird es auch durch Kali, neutrales und saures kohlensaures Natron aus saurer schwefelsaurer Lösung fast vollständig gefällt, aber bei Gegenwart von Sauerstoff auch zerlegt. Seine Salze sind wenig beständig, meist ohne Neigung zum Krystallisiren[2]).

In der ersten Auflage musste ich mit Bedauern anerkennen, dass uns ein gutes Specialreagens für Emetin fehlt. Auch augenblicklich besteht noch dieser Mangel.

Indessen kann ich jetzt doch, nachdem ich genügend reines Emetin zur Verfügung gehabt, mit grösserem Nachdruck auf das Verhalten des Alkaloides gegen Fröhde's Reagens hinweisen, wie das früher geschehen. Beim Uebergiessen mit genanntem Reagens löst sich das Emetin fast augenblicklich mit schön rother Farbe, die sich bald in Grün ändert. Bei $^1/_{100}$ Milligr. war die Färbung noch deutlich, bei $^1/_{150}$ Milligr. schwach erkennbar.

Die braungrüne Färbung mit welcher sich Emetin in reiner concentrirter Schwefelsäure löst, wird ebenfalls noch bei $^1/_{150}$ Milligr. beobachtet.

Die grüne, später in Gelb übergehende Lösung des Emetins in Erdmann's Reagens konnte noch mit $^1/_{100}$ Milligr. erlangt werden.

Jodjodkalium fällt noch in Lösungen 1:25000,

---

[1]) Neben dem sogenannten „Emetinum purum“ wird in der Medicin hie und da noch ein mit vielen fremden Stoffen verunreinigtes „Emetinum coloratum“ benutzt.

[2]) Vergl. auch Lefort im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 9 (1869), p. 117 u. 271.

Phosphormolybdänsäure ebenso, auch für

Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilber- und Kaliumkadmiumjodid ist die Verdünnung 1:25000 die äusserste, bei welcher noch ein geringer Niederschlag erkannt wird.

Goldchlorid fällt erst aus Lösungen 1:2500,

Platinchlorid ebenso,

Quecksilberchlorid 1:1000.

Pikrinsäure ist ziemlich empfindlich gegen Emetin, sie fällt noch aus Lösungen mit 1:25000,

Gerbsäure 1:5000.

Chromsaures Kali ist ebenso empfindlich, doch muss der Ueberschuss des Reagens vermieden werden.

Rhodankalium liefert erst in Lösungen 1:2500,

Kaliumeisencyanür kaum bei 1:1000 Niederschlag.

Ein Gemenge von Schwefelsäuretrihydrat und Salpetersäure löst das Emetin farblos. Es kann das als Unterscheidung zwischen Brucin und Emetin benutzt werden. In Gemengen von 0,1 Milligr. Emetin und 0,02 Milligr. Brucin wurde die Reaction des letzteren noch sehr befriedigend beobachtet, selbst noch in solchen von 0,1 Milligr. Emetin und 0,01 Milligr. Brucin trat sie spurweise hervor.

Die Reaction des Emetins gegen Fröhde's Reagens ist noch erkennbar, wenn Gemenge von 0,1 Milligr. Brucin mit 0,02 Milligr. Emetin vorliegen, bei 0,1 Milligr. Brucin und 0,01 Milligr. Emetin nicht mehr.

Bei sehr geringen Mengen Emetin und Strychnin genügt der absolute Alkohol nicht, um eine Trennung zu bewerkstelligen. Ich habe deshalb versucht, beide Alkaloide ohne vorherige Trennung neben einander darzuthun. Es gelingt dies auf Grundlage ihres ungleichen Verhaltens gegen Schwefelsäure-Kaliumbichromat und Fröhde's Reagens. Versetzt man Mischungen von Emetin und Strychnin mit Schwefelsäuretrihydrat und kleinen Mengen sauren chromsauren Kali's, so tritt zunächst die blaue Farbe, die dem Strychnin zukommt, nicht ein. Die Flüssigkeit wird braunroth, das Oxydationsmittel ist zur Zersetzung des Emetins verbraucht. Erst auf vorsichtigen Zusatz neuer Mengen des Kaliumbichromates beobachtet man die Strychninreaction, die man so noch deutlich in Gemengen von 0,1 Milligr. Emetin mit 0,01 Milligr. Strychnin erkennen kann.

In Mischungen von 0,02 Milligr. und 0,01 Milligr. Emetin mit je 0,1 Milligr. Strychnin zeigt Fröhdes Reagens das Emetin noch an.

Auch in Gemengen von 0,1 Milligr. Emetin mit 0,1 Milligr. Caffein zeigt Fröhde Reagens das erstere an, während die Murexidprobe des Caffeins durch grössere Mengen Emetin gestört wird. Erst wenn das Caffein in zehnfacher Menge vorhanden war, bei Gegenwart von 0,1 Milligr. Caffein in 0,01 Milligr. Emetin konnten wir sie beobachten.

Da die chemischen Erkennungsmittel für Emetin noch zu wünschen übrig lassen, versuchten Pander und ich, ob etwa die physiologischen

Wirkungen mit so geringen Mengen an Alkaloid zu erlangen sind als man sie bei den meisten gerichtlichen Untersuchungen unter Händen hat. Leider mussten wir bald einsehen, dass der Frosch, den man mit Vorliebe bei solchen Experimenten verwerthet, nicht gerade sehr empfindlich gegen das Gift ist. 1 Milligr. Emetin, in 0,1 CC Wasser gelöst, bewirken bei subcutaner Anwendung nur geringe Steigerung der Respiration. Mit 2 Milligr. in gleichstarker Lösung erzielten wir innerhalb 20 ^{m}. bedeutende Unruhe. Das Thier öffnete den Mund und liess ihn 1—2 ^{m}. geöffnet. Sodann folgten Brechbewegungen, die sich während der nächsten 3 ^{h}. 13—15 mal wiederholten und durch welche das Thier mehrmals mit grosser Heftigkeit gegen die Wand des ihm angewiesenen Glasgefässes geschnellt wurde. Nachdem die Würgbewegungen aufgehört hatten, wurde auch die Respiration ruhiger, indessen schien das Thier jede unnöthige Bewegung zu meiden. Erst etwa 36 ^{h}. nach der Application schien die Wirkung völlig aufgehört zu haben. Wiederholungen der Experimente hatten gleiches Resultat. Beim Veratrin zeigen sich die Brechbewegungen schon nach 0,004 Grm. Ob man mit kleinen Vögeln oder Säugethieren besseren Erfolg erzielen wird, muss ich dahin gestellt sein lassen[1]), das muss man wohl zugestehen, dass 2 Milligr. bereits ein Opfer sind, dass der Gerichtschemiker nicht immer bringen kann. Dieselben entsprächen bereits mindestens 0,1 Grm., d. h. $1^1/_2$ Gran der gereichten Ipecacuanha.

Bei mit Emetin oder Ipecacuanha vergifteten Thieren fanden Pander und ich das Gift, wenn der Tod schnell eintrat, noch im Magen und im Erbrochenen. In letzterem selbst nach Subcutaninjectionen, bei denen auch die örtlichen Wirkungen, welche die Magenwand nach Einwirkung von Emetin erleidet, erkannt wurden. Im Darme und den Faecalmassen wurde das Gift mehrmals aufgefunden.

Blut und Leber liessen mitunter noch Emetin nachweisen, Nieren Milz und Gehirn meistens nicht. Im Harne ist das Emetin bald nach der Darreichung aufzufinden[2]).

Bei mit Emetin Vergifteten möge man auf die starke Entzündung achten, die das Alkaloid an den Magen- und Darmwandungen, auch in der Niere und Blase hervorruft.

Die Haltbarkeit des Emetins ist nicht bedeutend. In einem Gemische von 2 Milligr. Emetin und 100 CC Blut war nach 3 wöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur des Alkaloid nicht mehr nachzuweisen.

Atropin (Daturin)[3]) und Hyoscyamin.

§. **204.** Atropin ist in allen Theilen der Atropa Belladonna L. und der Datura Stramonium L. nachgewiesen. Wahr-

---

1) Katzen, von denen ich früher sprach, sind nicht zu diesem Zweck zu empfehlen.

2) Vergl. a. a. O. und Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 207.

3) Ich betrachte vorläufig auf die Autorität Planta's hin Atropin und Daturin

scheinlich findet es sich ausserdem auch noch in einer Reihe nah verwandter Pflanzen, namentlich solchen der Gattung Datura. Hyoscyamin ist bisher nur im Kraute und den Samen des Hyoscyamus niger L. und albus L. aufgefunden. Bei der mannigfach medicinischen Anwendung, die die genannten Alkaloide, die Pflanzentheile, welche sie führen (radix und herba Belladonnae, herba und semen Stramonii, herba und semen Hyoscyami), und die Präparate, die aus diesen bereitet werden (Extracte, Tincturen etc.), in der Medicin finden, ist zu zufälligen Vergiftungen Anlass geboten. Auch absichtliche Vergiftungen und Selbstmordversuche (z. B. mit Atropinlösungen, die vom Arzte bei Augenleiden verordnet waren, auch mit Stramonium und Hyoscyamus) sind nicht selten vorgekommen. Endlich ist des zufälligen Genusses von Beeren der Atropa Belladonna (Tollkirschen) und der mit Petersilie verwechselten Bilsenwurzel zu gedenken. Erstere hat namentlich Kindern und Personen, welche sie aus Unkenntniss mit anderen Früchten verzehrt hatten, nicht selten das Leben gekostet.

§. **205.** Die giftige Wirkung der hier vorliegenden Alkaloide tritt beim Menschen nach ziemlich geringen Dosen ein; einzelne Thiere (Kaninchen Meerschweinchen, Katzen) ertragen, wenigstens von Atropin, grössere Mengen ohne Schaden. Das Nähere über die Wirkungsweise ist in den Handbüchern der Toxicologie einzusehen.

Dass Atropin ins Blut schnell übergeht, dass es mit diesem durch den ganzen Körper verbreitet wird, lässt sich nachweisen. Ebenso habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Koppe[1]) für Kaninchen den Uebergang des Atropins in den Harn dargethan, während von anderer Seite z. B. auch für Menschen ein solcher Uebergang in den Harn behauptet wird. Aehnliches hat auch Harley für das Hyoscyamin bewiesen. Jedenfalls erfolgt die Abscheidung des Giftes auf diesem Wege recht schnell, so dass man nur in den ersten Stunden nach der Intoxication, dann aber auch ziemlich sicher, hoffen darf, das Gift nachzuweisen[2]). Da meistens die Vergiftungen mit Atropin, falls ärztliche Hülfe geleistet werden kann, nicht tödlich verlaufen, so ist auf dieses Moment besonderes Gewicht zu legen. In den Faeces konnten wir, wenigstens bei Kaninchen, nur sehr geringe Spuren des Giftes auffinden. Auch im Blute von Kaninchen und Katzen, denen wir Atropin innerlich beigebracht und die wir später getödtet hat-

---

für identisch, trotzdem Schroff behauptet, dass die physiologische Wirkung des aus Datura bereiteten Präparates eine stärkere als des aus Atropa dargestellten sei, und trotzdem Erhard Differenzen in der Krystallform der aus ihnen dargestellten Salze nachgewiesen. (Vergl. Neues Jahrb. f. Ph. 1866. H. 6.)

[1]) Vergl. die Inaugural-Diss. des Letzteren: „Die Atropinvergiftung in forensischer Beziehung", Dorpat 1866, und mein Referat über diese Arbeit in der Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 5, p. 92.

[2]) Es widerlegt dies die Meinung Lemaitre's, der die Immunität der Kaninchen durch die Annahme erklären will, das Atropin werde von ihnen langsam resorbirt.

ten, war es vorhanden. Leber, Hirn und andere Organe enthielten an Atropin so viel, als man nach dem grösseren oder geringeren Blutgehalte dieser Organe erwarten durfte. Da das Hirn sich immer hyperämisch zeigte, so war es hier reichlicher, und da wir die Milz stets anämisch fanden, in diesem Organ weniger reichlich nachweisbar. Den Tractus intestinalis betreffend, kann ich nur so viel sagen, dass bei Kaninchen und Katzen bald der grössere Theil des Giftes noch im Magen, bald in den oberen Theilen des Darmes aufgefunden wurde, jenachdem längere oder kürzere Zeit verflossen war. Bei Kaninchen, die eine Zeit lang mit Atropin gefüttert waren, fand sich im Muskelfleische soviel Atropin, dass dieses bequem quantitativ bestimmt werden konnte. Dieser Umstand ist immerhin beachtenswerth, da bekanntlich Kaninchen ohne Schaden sich von den Blättern der Belladonnapflanze nähren können[1]).

Von den Symptomen der Atropinvergiftung, hinsichtlich welcher Dr. Koppe in der citirten Dissertation das Wichtigere aus der Literatur zusammengestellt hat, will ich nur die starke Mydriase, welche sowohl bei innerlicher Anwendung, als bei äusserlicher Application auf das Auge beobachtet wird, namhaft machen. Letztere, die constante Wirkung bei äusserlicher Application, theilt mit dem Atropin von allen bekannten Alkaloiden nur das Hyoscyamin[2]).

Das Hyoscyamin ist erst in den letzten Jahren untersucht worden und es sind bisher noch keine physiologischen Experimente mit zuverlässig reinem Alkaloid angestellt worden. Es soll nach Schroff schwächer als das Atropin wirken, was aber in Bezug auf die mydriatische Reaction nach meinen Erfahrungen nicht zutrifft. Wenigstens scheint mir die Wirkung des Hyoscyamins auf die Pupille länger anzudauern, als die des Atropins. Hyoscyamin kommt im Bilsenkraute nur in ziemlich geringer Menge vor[3]).

§. **206.** Die Abscheidungsmethode für Alkaloide mit Benzin liefert auch das **Atropin,** sofern man nur stets mit warmen Flüssigkeiten operirt. Letzteres ist nöthig, weil Atropin leicht in der Kälte aus seiner Lösung in Benzin herauskrystallisirt. Sogar aus denjenigen concentrirten Lösungen, die kalt bereitet sind, scheidet es sich beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen häufig in langen, haarförmigen Krystallen aus.

Die Methode von Erdmann-Uslar gab Koppe und mir qualitativ ziemlich befriedigende, quantitativ ungenügende Resultate.

Als Grund dieser Erscheinung wurde ermittelt, dass beim Verdunsten des letzten Amylalkoholauszuges, dessen Gewicht, falls man

---

[1]) Ueber einen Process, bei dem dieser Umstand das Urtheil der Richter leitete, siehe Pharmaceutical Journal and Trans. 1865. Septemberheft.

[2]) Vergl. Pelikan in der Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 1, p. 13.

[3]) Vergl. „Beitr. z. gerichtl. Chem.", p. 232, ebendort (p. 225 u. 226) finden sich auch über den Alkaloidgehalt der Atropa und Datura Angaben.

sicher sein wollte, dass alles Alkaloid in ihn übergegangen, immerhin 30 bis 60 Gramm betrug, Atropin verflüchtigt, theilweise auch zersetzt werde. Das so durch Wärme veränderte Atropin dilatirt allerdings noch die Pupille, aber es ist amorph und hat einen anderen Wirkungswerth gegen Mayer'sche Jodquecksilberlösung.

Wir haben das Erdmann-Uslar'sche Verfahren dahin abgeändert, dass allerdings das erste Mal das Alkaloid in Amylalkohollösung gebracht wurde, aus diesem wieder in saures Wasser und aus letzterem, nachdem es wieder alkalisch gemacht war, in Aether. Der im Wasser gelöst gebliebene Amylalkohol, der beim Behandeln der alkalisch gemachten wässrigen Flüssigkeit mit Aether in diesen übergegangen wäre und später wieder Unannehmlichkeiten veranlassen musste, wurde dadurch ausgeschlossen, dass man die saure wässrige Lösung vor der Neutralisation mit Aether, besser Chloroform, ausschüttelte. Besondere Versuche haben dargethan, dass weder Chloroform, noch Amylalkohol aus (schwefel-)saurer wässriger Lösung das Alkaloid aufnehmen. Aether löst kleine Mengen der wässrigen Flüssigkeit und mit diesen auch Spuren von Atropin.

Um sicher zu sein, dass alles Alkaloid entzogen worden, muss man 3—4mal neuen Aether anwenden. Die vereinigten Aethermengen werden alsdann 1—2mal mit wenig destillirtem Wasser gewaschen, letzteres abgehoben und der Aether verdunstet.

Der Rückstand, der auf diese Weise gewonnen wird, ist wohl stets farblos, meist krystallinisch, enthält aber bisweilen noch sehr geringe Spuren von schwefelsaurem Ammoniak, welches dadurch leicht entfernt werden kann, dass man aus dem Rückstande das Atropin mit absolutem Alkohol auszieht, der das schwefelsaure Ammoniak ungelöst zurücklässt. Ich würde jetzt bei einer hieher gehörigen Untersuchung den Aether durch Chloroform ersetzen. Petroleumäther kann bei der Abscheidung des Atropins nicht gebraucht werden.

Bei Untersuchung von Blut fanden wir es zweckmässig, dasselbe sogleich mit verdünnter Schwefelsäure (100 CC. Blut 15—20 CC. verdünnter Säure) zu mengen, 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen zu lassen, die weichen Coagula im Möser zu zerreiben, dann einige Stunden in der Wärme zu digeriren, zu coliren, und dann weiter nach der obigen Methode zu verfahren. Milz, Leber, Muskeln wurden mit schwefelsäurehaltigem Wasser so lange digerirt, bis sie sich im Mörser vollständig zu gleichmässigem Brei verreiben liessen.

Harn lieferte meist schon dann einen farblosen Rückstand, welcher die nöthigen Reactionen auf das Alkaloid gestattete, wenn man ihn mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzte, bis stark saure Reaction eingetreten, dann mit Amylalkohol 1—2mal, dann ebenso mit Aether 1—2mal extrahirte, endlich die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch machte, und mit frischem Aether 2—3mal auszog, den abgehobenen Aether aber, nachdem er mit destillirtem Wasser gewaschen worden, verdunstete. In neuerer Zeit bin ich wieder zu der Methode mit Benzin

zurückgekehrt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass sie genaue Resultate gewährt, wenn man nur die schon früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln berücksichtigt. Es schien mir zweckmässig, für möglichst viele Alkaloide denselben Weg der Isolirung befolgen zu können.

§. **207.** Aus einem künstlichen Speisebrei konnten wir noch, nachdem er $2^1/_2$ Monate im warmen Zimmer gestanden und stark in Fäulniss übergegangen war, Atropin abscheiden.

§. **208.** Atropin bildet glänzend krystallinische Massen, die wenig über 90° C. schmelzen und nun eine klare Flüssigkeit bilden, welche letztere, bei raschem Erkalten völlig amorph erstarrt, bei langsamem theilweise wiederum krystallinisch wird. Dass es sich beim Erwärmen (wenig über 95°) zersetzt, ist schon oben erwähnt. Bei 140° soll es theils unzersetzt verflüchtigt werden; mit Wasserdämpfen und mit den Dämpfen des Amylalkohols verflüchtigt es sich ebenfalls; nicht mit den Dämpfen des Aethers, Alkohols, Chloroforms und Benzins. Es ist luftbeständig, reagirt alkalisch, schmeckt stark bitter und lenkt pol. Licht nach links ab.

Es ist in 300 Theilen kalten Wassers und in 58 Theilen kochenden Wassers löslich. Thierkohle entzieht es dieser Lösung. Weingeist löst fast in jedem Verhältniss, beim Verdunsten der Lösung hält es mit grosser Energie Alkohol zurück. Käuflicher Aether löst in der Kälte 3,6038 %[1]), Benzin anfangs grössere Mengen, scheidet sie aber, wie schon oben gesagt, bald wieder ab und zwar in langen haarförmigen Krystallen[2]). In der Flüssigkeit bleiben 2,339 % gelöst. Amylalkohol löst scheinbar fast in allen Verhältnissen, Chloroform nach M. Pettenkofer 51 %, nach Schlimpert 33 %.

In säurehaltigem Wasser löst sich Atropin leicht; aus concentrirten Lösungen wird es durch Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien theilweise abgeschieden, löst sich dann aber im Ueberschusse von Ammoniak. Von den Salzen des Atropins, die in die Medicin Eingang gefunden, ist das Atropinum sulfuricum und das (terpentinartige) Atropinum valerianicum zu nennen.

Bei allen Versuchen, bei denen man das Atropin unverändert erhalten will, ist Gegenwart von ätzenden Alkalien, Kalk- und Barythydrat zu vermeiden, da nach den Erfahrungen von Kraut und Lossen unter Einfluss dieser das Atropin zu Tropin und Tropasäure gespalten wird. Längeres Erwärmen mit verdünntem wässrigem Ammoniak auf etwa 50° C. scheint ohne Schaden ertragen zu werden. Erhitzen mit concentrirten Säuren wirkt zersetzend.

Den bis dahin bekannt gewesenen Reactionen, aus denen auf die Gegenwart von Atropin geschlossen werden kann, kann ich keine neue hinzufügen. Auch von den bisher in der Literatur verzeichneten Erkennungsmitteln, die Koppe und ich aufs Neue geprüft haben, haben die meisten für die Constatirung des Alkaloides wenig Werth, Letzteres theils weil die betreffenden Reactionen auch bei anderen Alkaloiden unter gleichen Umständen ähnlich eintreten, theils, weil sie nicht scharf genug sind, oder zu viel Aufwand an Material erfordern. Dies gilt besonders

[1]) Andere Autoren geben die Löslichkeit in Aether geringer an, als Koppe sie fand.

[2]) Vergl. mein Referat a. a. O.

von den Reactionen der Gerbsäure, Antimonphosphorsäure, Wolframphosphorsäure, Molybdänphosphorsäure (auch die von Trapp für diese beschriebene Reaction scheint mir nicht so scharf zu sein, um den Namen einer specifischen zu verdienen), des Jodquecksilberkaliums, Jodwismuthkaliums, das Platinchlorides und Goldchlorides, der Jodtinctur, des Quecksilberchlorides und der Pikrinsäure. Wenn Helwig dem mikroskopischen Verhalten des Atropins gegen letztere besonderes Gewicht beilegt[1]), so kann ich mich schon deshalb nicht ganz mit ihm einverstanden erklären, weil es mir unmöglich ist, aus der Beschreibung des genannten Autors zu ersehen, welcher Theil der Reaction dem Alkaloid eigenthümlich, welcher einem Ueberschusse der angewendeten Pikrinsäure zugeschrieben werden muss.

Die Empfindlichkeit des Atropins gegen die wichtigeren Gruppenreagentien geht aus Folgendem hervor:

Jodjodkalium fällt Lösungen 1 : 8000 noch deutlich.

Phosphormolybdänsäure bewirkt in Solutionen 1 : 4000 Trübung.

Phosphorwolframsäure giebt bei 1 : 1000,

Phosphorantimonsäure bei 1 : 5000 schwache Trübung.

Kaliumwismuthjodid fällt 1 : 4000 deutlich,

Kaliumkadmiumjodid 1 : 500 deutlich.

Kaliumquecksilberjodid fällt 1 : 4000 kaum noch (Mayer sagt 1 : 5000),

Goldchlorid 1 : 100 schwach,

Pikrinsäure 1 : 200 stark, 1 : 500 nicht mehr. Der Niederschlag ist in überschüssiger Pikrinsäure löslich.

Gerbsäure präcipitirt selbst in Lösungen 1 : 200 noch nicht,

Kaliumbichromat ebenso.

Das von Hinterberger[2]) beschriebene Verhalten einer alkoholischen Atropinlösung gegen Cyangas fanden wir allerdings bestätigt, indessen ist zum Zustandekommen der Reaction erforderlich, dass man eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung zur Verfügung hat. Es hat uns nicht gelingen wollen, die Reaction für so kleine Mengen des Atropins, als man sie bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen meist nur vor sich hat, nutzbar zu machen. Was nun endlich die von Gulielmo[3]) beobachtete Geruchsentwickelung, die man beim Erwärmen von Atropin mit concentrirter Schwefelsäure beobachtet, anbetrifft, so gelingt es allerdings leicht, dieselbe herbeizuführen. Indessen hängt sie mit einer Zersetzung des Alkaloides zusammen, verlangt also einen gewissen Aufwand des bei solchen Untersuchungen so schätzbaren Materials, gestattet dabei aber nur vorübergehend einem oder wenigen Beobachtern die rein subjective Wahrnehmung. Wie das Urtheil bei solchen Gelegenheiten je nach dem Beobachter verschieden ausfällt, beweist schon der Umstand,

---

1) A. a. O. p. 60.

2) Wiener Acad. Ber. 7, p. 433.

3) Wittstein, Vierteljahrsschr. Jahrg. 12, p. 219.

dass Gulielmo den Geruch als den Orangeblüthen ähnlich beschreibt, während wir und Andere durch denselben weit mehr an Blüthen des Prunus Padus und Otto an die der Spiraea Ulmaria erinnert wurden. Uebrigens tritt der Geruch schärfer hervor, wenn man das Alkaloid in ein auf 150° erhitztes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder (nach Herbst) molybdänsaurem Ammon einträgt und darauf einige Tropfen Wasser einspritzt. H. Brunner beobachtet sie am schönsten, wenn er auf einer Porzellanschale einige Krystalle Chromsäure und auf diese Atropin bringt und dann so lange erwärmt bis die Chromsäure zu grünem Chromoxyd reducirt wird. Auch das phosphormolybdänsaure Daturin giebt nach Struve beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat den erst beschriebenen Geruch. Sehr wichtig bleibt der Recurs zum physiologischen Experimente, um die Mydriase zu beobachten, die Atropin hervorbringt. Wie schon oben gesagt, theilt nur das Hyoscyamin mit dem Atropin die Eigenschaft, bei äusserlicher Application die Pupille eines Säugethieres constant zu erweitern. Die Erweiterung gelingt nach Donders und Ruyter mit einem Tropfen einer Lösung 1 : 130000. Beim Hyoscyamin tritt diese Wirkung etwas langsamer ein, ist aber nachhaltiger, als beim Atropin. Aconitin, von dem man ähnliche Wirkung so oft behauptet, besitzt dieselbe nach Pelikan nicht. Wir haben mit Aconitin, welches nach der oben besprochenen Methode aus herba Aconiti abgeschieden war, diese Angabe bestätigt gefunden. Nepalin erweitert mitunter die Pupille (§. 215).

§. **209.** Bis eingehendere Versuche angestellt worden, bleibt uns, wenn wir ein Alkaloid bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefunden, welches die Pupille dilatirt, die Frage offen, welches von beiden, Atropin oder Hyoscyamin, vorliege. Da beide starke Gifte, so macht dies nichts aus, so lange man nur constatiren soll, dass eine Vergiftung geschah. Zur Klärung der Umstände, unter denen die letztere stattgefunden, ist es allerdings von grösster Bedeutung, unzweifelhaft darthun zu können, ob eins oder das andere dazu angewendet worden.

§. **210.** Soll die Frage beurtheilt werden, in welcher Menge das Atropin in einem Untersuchungsobjecte noch vorhanden, so kann man dieselbe entweder dadurch lösen, dass man das bei möglichster Umgehung aller Verlustquellen nach obiger Methode abgeschiedene Alkaloid bei 95° C. trocknet und wägt, oder dass man das abgeschiedene Alkaloid wieder in verdünnter Schwefelsäure löst und in der Lösung mittelst Mayer'scher Jodquecksilberlösung titrirt (siehe meine „Werthbestimmung“).

§. **211.** Hätte man einmal durch Ausschütteln mit Benzin Atropin (Hyoscyamin), mit Strychnin oder Brucin, Chinin, Conchinin, Cinchonin, Emetin gemeinschaftlich gewonnen, so könnten Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin durch Ausschütteln mit Petroleumäther aus alkalischer Lösung abgetrennt werden. Letzterer nimmt Atropin

nicht auf. Vom Cinchonin könnte man mittelst Aether befreien und vom Conchinin und Emetin durch Behandlung einer nicht zu concentrirten sauren wässrigen Lösung mit überschüssigem Ammoniak. Letzteres würde Atropin nicht fällen. Wie von Caffein, Theobromin, Piperin, Cubebin, Curarin getrennt werden kann, geht schon aus dem früher Gesagten hervor.

§. **212.** Was nun endlich die Frage anbetrifft, mit was für einer Atropin (Daturin) haltenden Substanz die geschehene Vergiftung ausgeführt, so können zu ihrer Entscheidung folgende Erfahrungen benutzt werden.

1. Wenn eine Intoxication mit den Früchten der Tollkirsche geschehen, so wird man bei Durchsicht von Erbrochenem, Magen- und Darminhalt, Faeces wohl nie die Samen dieser Pflanze vergeblich suchen. Dieselben sind durch ihre nierenförmige Gestalt (Fig. 4), die centrale Lage und fast hufeisenartige Form des Embryos (*n o*), ihre graue Farbe, ihre Grösse (etwa 2 Mm. Länge, $1\frac{1}{2}$ Mm. Breite) und ihre höckerige Oberfläche charakterisirt. Diese Merkmale lassen sie leicht von den Samen anderer bei uns wildwachsenden Pflanzen, z. B. Heidelbeeren etc., unterscheiden. Andererseits können die Grössenunterschiede, die Farbe der Samenschale dazu dienen, die Samen der Atropa von denen der Datura (4—5 Mm. lang, mattschwarz) und des Hyoscyamus (1—1,5 Mm. lang und graubräunlich) [1]) zu unterscheiden.

Fig. 4.



Fig. 5.

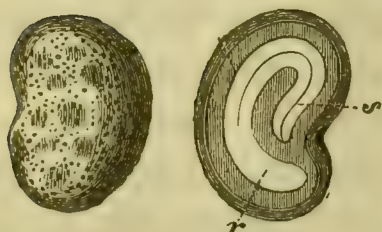


Fig. 6.



2. Der violettrothen Farbe, welche der Fruchtschale der Atropa Belladonna eigenthümlich ist, kann, wenn sie an Erbrochenem oder Mageninhalt etc. wahrgenommen wird, nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn zugleich die Samen der Pflanze aufgefunden werden. Ist Letzteres der Fall, so wird man im Laufe der chemischen Untersuchung auch wohl einem fluorescirenden Stoffe begegnen, der in saurem Wasser löslich, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit in den Amylalkohol und aus diesem in das saure Wasser übergeht. Dieser von Richter bereits beschriebene „Blauschillerstoff" ist auch in den Samen selbst und im Kraute der Atropa vorhanden. Der in den Samen der Datura und des Hyoscyamus vorhandene stark grünfluorescirende Stoff scheint auf diese Theile der Pflanzen beschränkt zu sein und sich leicht in starkem Weingeist zu lösen.

§. **213.** Dass das **Hyoscyamin** auf dem beim Atropin angezeigten

[1]) Fig. 5 Samen der Datura. Fig. 6 Samen des Hyoscyamus, beide nach Berg's Darst. off. Gew.

Wege aus Herba Hyoscyami gewonnen werden kann, haben directe Versuche ergeben. Auch hier kann Petroleumäther nicht das Benzin oder den Amylalkohol (Chloroform) ersetzen. Koppe und ich haben es aus Bilsenkraut als einen farblosen, theils amorphen, theils krystallinischen Rückstand erhalten, welcher gegen Jodquecksilber-Jodkalium sich wie Atropin verhält (d. h. dessen Niederschlag, auch wenn er anfangs amorph sein sollte, allmählig krystallinisch wird) und der auch gegen unsere Wismuthlösung, gegen Molybdänphosphorsäure, Gerbsäure etc. wie Atropin reagirte. Eigenthümlich ist, dass, wenn das Hyoscyamin auf das Auge einer Katze gebracht wurde, auch bei Anwendung kleinster Mengen fast niemals heftige krampfhafte Schlingbewegungen ausblieben, die wenige Secunden nach Application aufs Auge eintraten und 5—10 Minuten andauerten. Die Versuche waren so angestellt, dass auch nicht eine Spur des Giftes mit der Mundschleimhaut in Berührung kommen konnte. Bringt man einer Katze auch nur kleine Mengen des Giftes direct in den Mund, so treten jene Bewegungen ebenfalls ein; die dabei beobachtete reichliche Absonderung von Speichel dürfte z. Th. Folge jenes mechanischen Schlingactes sein; sie fehlt auch bei Application auf das Auge meist nicht.

Das Hyoscyamin ist in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand chemischer Bearbeitung gewesen [1]). Aus denselben geht hervor, dass das Alkaloid, sowie seine Salze schwer krystallisiren. Bei 90° schmilzt es. In Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und Benzin ist es leicht löslich. Durch Kochen mit Barytwasser spaltet es sich nach Höhn in die der Phloretinsäure isomere Hyoscinsäure und das alkaloidische Hyoscin. Höhn hat auch das Golddoppelchlorid des Hyoscyamins krystallinisch werden sehen. Hyoscyamin scheint noch leichter als Atropin mit Wasser- und Amylalkoholdämpfen sich zu verflüchtigen. Spurweise geschieht das selbst mit siedendem Alkohol, Benzin und Chloroform (nicht mit Weingeist bei 60—70°).

Aconitin.

§. 214. Der narkotische Bestandtheil verschiedener Pflanzentheile der Gattung Aconitum (A. Napellus L. variegatum L. Stoerkeanum Reichenb. und Berg). Von officinellen Droguen führen dasselbe die herba und die tubera Aconiti. Unter den pharmaceutischen Präparaten, in denen das Alkaloid vorkommt, sind namentlich das Extractum und die Tinctura Aconiti zu nennen.

§. 215. Ueber das Verhalten des Aconitins im thierischen Körper theilt Schroff [2]) mit, dass es ausgezeichnet deprimirend auf die

[1]) Vergl. Rennard, Pharm. Ztschr. f. Russland. Jahrg. 1867, p. 595. — Thorey ib. Jahrg. 1869, p. 265 u. 333. — Ludwig, Arch. f. Pharm. II. R. Bd. 127, p. 102. Höhn ib. Bd. 142, p. 215 u. An. d. Ch. u. Ph. Bd. 157, p. 98.

[2]) Prager Vierteljahrsschr. f. pr. Heilkunde Bd. 11, II. p. 129. — Wochenbl. d. Wiener Aerzte. Jahrg. 1, Nr. 18. Ein besonderer scharfer neben dem narko-

Herzthätigkeit wirke und dass es eine ungewöhnlich starke Urinsecretion veranlasse. Ersteres äussert sich in der Verlangsamung der Herzschläge, Abnahme des Blutdruckes, der allmählig schwierig werdenden Respiration, Temperaturabnahme, Cyanose. Der Tod ist, wie das namentlich aus Versuchen Aschscharunow's[1]) hervorgeht, asphyktisch, nachdem die motorischen Ganglien des Herzens selbst paralysirt wurden. Die Pupillen mit Aconitin (innerlich gereicht) Vergifteter hat man mitunter erweitert gesehen, doch scheint dann gegen den Tod hin wieder Verengerung einzutreten.

Wenn einzelne Autoren auch von einer durch äusserliche Application von Aconitin bewirkten Erweiterung der Pupillen reden, so widerspricht das den Erfahrungen Pelikan's und Aschscharunow's (vgl. auch §. 208). Die sehr energischen giftigen Wirkungen, welche bei Anwendung der herba und namentlich der tubera Aconiti ferocis Wall. beobachtet wurden[2]), können nicht ohne Weiteres auf grösseren Gehalt an Aconitin zurückgeführt werden, sondern es muss in letzterer Pflanze ein anderes Alkaloid angenommen werden, dem wir den Namen Nepalin beilegen wollen. Da in einzelnen englischen Fabriken aus diesen Knollen das Alkaloid bereitet werden soll, so kann das die verschiedenen chemischen und physiologischen Eigenthümlichkeiten erklären, die man bei den einzelnen Aconitinsorten des Handels beobachtet.

Groves scheint auf Grundlage seiner neuesten Untersuchungen[3]) zu der Meinung gekommen zu sein, dass das Nepalin (Pseudaconitin) auch in den gewöhnlichen Aconitknollen in geringer Menge vorkomme zugleich mit einem 3. Alkaloide, welches er für identisch mit dem von Brougthon im Aconitum heterophyllum aufgefundenen Atisin halten möchte.

Wenn man neben dem Aconitin in der gewöhlichen herba Aconiti (von Aconitum Napellus L. und variegatum L.) noch ein zweites Alkaloid aufgefunden haben wollte, dem man den Namen Aconellin beigelegt, so erklärte Jellett dasselbe für identisch mit dem Narkotin. Ich habe es in kleinen Mengen hba Aconiti Nap. nicht nachweisen können. Hübschmann spricht dann noch von einem dritten Alkaloide der genannten Pflanzen, dem Napellin[4]), welches Schroff jun. für eine besondere Pflanzenbase erklärt und das Groves auch in den Bishknollen aufgefunden

---

tischen Bestandtheil, welchen Schroff vermuthete, lies sich nicht isolieren. Mir scheint es vor der Dosirung abzuhängen, ob Aconitin narkotisch oder irritirend wirkt.

[1]) Arch. f. Anatomie und Physiologie. Jahrg. 1866, p. 255. — Ueber einige Vergiftungen an Menschen ist auch nachzulesen Ogier Ward's Mittheilung in Britisch med. journ. Jahrg. 1860 und Strecker in Edinb. med. journ. Jahrg. 1861.

[2]) Ueber die Substitution der Tubera Jalapae durch diejenigen des Aconitum ferox vide Wittsteins Vierteljahrsschr. Jahrg 15, p. 40.

[3]) Pharm. Journ. and Trans. 1874. V. 5, p. 168, (vergl. auch V. 4, p. 293. — 1873).

[4]) Ueber diese und die Alkaloide Acolyctin und Lycoctonin, auch Nepalin und Aconitin bringt die pharmacol. Arbeit von C. Schroff jun. „Beitr. z. Kenntn. d. Aconit.", Wien 1871. Braumüller, werthvolle Mittheilungen.

zu haben glaubte. Im Aconitum Lycoctonum C. hat Hübschmann[1]) zwei, vom Aconitin verschiedene Alkaloide entdeckt, die er Acolyctin und Lycoctonin genannt hat.

Ich habe in Gemeinschaft mit Adelheim eine Anzahl von Vergiftungsversuchen ausgeführt, sowohl mit Aconitin wie Nepalin. Wir sahen bei Katzen nach Einführung von Aconitin per os häufiger Erbrechen eintreten und konnten in den erbrochenen Massen das Aconitin darthun. Nach dem Tode fanden sich gastro-enteritische Erscheinungen. Die Darmwandung war meist stark geschwollen, der Darm mit schleimigen Massen gefüllt, wie das auch bei Vergiftungen mit Cantharidin vorkommt. Wir haben im Inhalte des Magens und Darmes das Aconitin nachweisen können und reichliche Mengen desselben auch in den Faeces gefunden. Wenn letzteres für eine nur theilweise Resorption spricht, so haben wir doch Uebergang eines anderen Theiles des Alkaloides ins Blut und weitere Excretion desselben durch den Harn beobachtet. Der Aconitingehalt der Leber und Milz stand im Verhältniss zu ihrem Blutgehalte. Auch in den Nieren und der Blase wurden ähnliche Veränderungen wie bei Cantharidinvergiftungen erkannt.

Nepalin wirkt namentlich quantitativ sehr verschieden vom Aconitin[2]). Der Tod trat bei den von uns, theils mit ihm, theils mit Aconitum ferox, vergifteten Thieren schon sehr schnell ein, so dass nur einmal das Gift bis zum Dickdarm vorgeschritten war und in keinem Falle Harn excernirt wurde. Jedenfalls ist auch für dieses Gift Uebergang ins Blut und (einmal) Anwesenheit in der Niere dargethan[3]).

§. **216.** Die Abscheidung des Aconitins aus herba Aconiti ist mir sowohl nach der Methode, welche auf die Anwendung des Benzins oder Chloroforms basirt ist, als der speciell für Atropin empfohlenen gelungen. Aether und Amylalkohol entziehen aus sauren Flüssigkeiten Aconitin. Petroleumäther eignet sich für die Gewinnung des Alkaloides nicht. Er entzieht aber den Auszügen der Aconitpflanzen und den Organen mittelst derselben vergifteter Thiere einen Stoff, welcher Schwefelsäure wie Aconitin färbt, während er auf Phosphormolybdänsäure etc. nicht wirkt. Es scheint mir dieser Stoff, wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt des Aconitins, bei gerichtl. Untersuchungen einige Aufmerksamkeit zu verdienen. Aconitin resultirte bei Verarbeitung von blühend gesammelter herba Aconiti als eine weisse Masse, die kaum Anzeichen von Krystallisation erkennen lässt und die sich in verdünnter Schwefelsäure leicht löst.

---

[1]) Ibid. Jahrg. 15, p. 22. — Die Existenz eines anderen, von ihm Napellin genannten Alkaloides hat Hübschmann später selbst widerrufen.

[2]) Und, wie namentlich Böhm u. Ewers (Arch. f. experm. Pathol. u. Pharm. Bd. 1, p. 385, 1873 u. Ewers „Ueber die phys. Wirkung des aus Aconit. ferox dargest. Aconitin“, Diss. Dorpat 1873) dargethan haben, durch stark lokale Wirkungen auf Schleimhäute und äussere Haut.

[3]) „Beitr. z. gerichtl. Chem.“ p. 55 u. Adelheim „Forens. chem. Unters. über d. wichtig. Aconitumarten etc.“ Dissert. Dorpat 1869.

§. **217.** Es soll in kaltem und kochendem Wasser schwer löslich sein, sich in 4,25 Th. Alkohol, 2 Th. Aether und 2,6 Th. Chloroform lösen. Auch in Amylalkohol und Benzin löst es sich. Beim Verdunsten letzterer Lösungen bleibt es amorph zurück. Im Petroleumäther ist Aconitin unlöslich. An der Luft verändert es sich nicht; bis gegen 98° C. erhitzt, beginnt es zu schmelzen und erstarrt dann zu einer amorphen, gelblichen, durchsichtigen Masse. Es reagirt alkalisch, löst sich in verdünnten Säuren, wird aus solchen (nicht zu verdünnten) Lösungen durch Ammoniak, Kali und kohlensaures Kali theilweise wieder gefällt (ein Theil wird zersetzt); durch saures kohlensaures Natron in der Kälte wird es nicht, wohl aber in der Wärme abgeschieden, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zu verdünnt und nicht zu grosser Ueberschuss des Fällungsmittels zugesetzt war. Das Präcipitat mittelst Ammoniak löst sich in grösserem Ueberschusse des Fällungsmittels, beim Kochen der Lösung scheidet es sich wieder aus. Wenn Hottot und Liégois behaupteten, dass käufliches Aconitin ein Gemenge aus krystallinischem und amorphem Stoff sei, von denen nur der letztere wirke, so haben Adelheim und ich nachgewiesen, dass diese Annahme unzulässig. Das Aconitin und sein schwefelsaures Salz sind beide, wenn auch schwer zu krystallisiren. Auch Duquesnel hat es jetzt krystallisirt erhalten, nachdem schon früher Erhard und Helwig Krystalle von salz-, salpeter- und schwefelsaurem Aconitin abgebildet hatten.

Aconitin wird beim vorsichtigen Erwärmen in einem Uhrgläschen mit 1—2 CC. officineller Phosphorsäure allmählig röthlich und dann, sehr behutsam (unter Umrühren und Aufblasen) weiter erhitzt, violett. Zwar tritt eine ähnliche Reaction nach Otto auch beim (käufl.) Digitalin und Delphinin ein, doch sind diese durch ihre Schwefelsäure-Bromwasser-Reaction ausgezeichnet, die beim Aconitin negativen Erfolg hat. Nach den Versuchen von Adelheim tritt diese von Prag, Hasselt und Otto empfohlene Phosphorsäurereaction erst bei Anwendung von 0,002 Grm. Aconitin einigermaassen erkennbar ein. (Groves meint, dass sie dem reinen Aconitin überhaupt nicht zukomme). Sie wird erst beobachtet, wenn die Flüssigkeit gegen 88 % Trihydrat enthält, dann schon gegen 100 %[1]). Beim Erwärmen im Reagensgläschen, also in dickeren Schichten, wurde die Reaction lange nicht so deutlich erhalten, als auf dem Uhrgläschen. Ich empfehle das Erwärmen dieses auf einem dickeren Platinbleche vorzunehmen und so, dass die Flamme nicht unter dem Uhrgläschen, sondern seitlich von demselben auf das Blech wirkt.

Schärfer ist die Reaction der concentrirten Schwefelsäure, in der sich das Aconitin sofort gelb löst, dann — falls grössere Mengen vorhanden sind — nach 1—2 Minuten braun werdend, um sich endlich ganz allmählig durch rothbraun, hellrothbraun in violettroth umzuwandeln und nach etwa 24 Stunden durch rehbraun farblos zu werden. Die violette Färbung tritt allmählig vom Rande aus ein, um so langsamer je grösser die Menge des Aconitins. Bei geringeren Mengen wird sie schon nach 2 Stunden beobachtet, bei grösseren nach 4—5 Stunden. Bei 0,0007 Grm. war sie kaum noch erkennbar. Mit Schwefelsäuredihydrat trat sie nicht so deutlich hervor; bei 0,0009 und 0,0018 Grm.

---

[1]) Ich beobachtete bei 80° gelbe, bei 89° röthliche, bis 133° violette Färbung.

nur spurweise. Mit Tri- und Tetrahydrat blieb sie ganz aus. Wir haben versucht, Aconitin in sehr verdünnter Schwefelsäure zu lösen und dann bei einer Temperatur zwischen 80 und 90° die Säure zu concentriren, aber die Violettfärbung trat nicht elegant hervor. Auch das Erwärmen des Aconitins mit conc. Schwefelsäure giebt die Violettfärbung nicht deutlicher und besser als das Stehenlassen mit dieser Säure im Uhrgläschen bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn Hübschmann behauptet, dass sich Aconitin in conc. Schwefelsäure gelblich löst, so erklärt sich dieser Widerspruch mit unsern Resultaten wohl daraus, dass es den Eintritt der verschiednen Farbennüancen nicht abgewartet hat. Bei einzelnen Proben die aus Organen isolirt waren, erschien fast momentan schöne rothe Färbung, die länger oder kürzer anhielt, später braun und dann violett wurde. Aehnliches beobachtete Schneider beim Zusammenkommen von Aconitin mit Zucker und Schwefelsäure. Unter den Fällungsmitteln für Aconitin nimmt die Phosphormolybdänsäure die erste Stelle ein. In Lösungen mit je 1 CC. einer Schwefelsäuremischung von 1:50 Gewth. Wasser bildet sich mit derselben sogleich ein Niederschlag bei 0,00007 Grm. erst nach $^1/_2$ Stunde und bei 0,00006 Grm. war er noch kaum zu erkennen. Der Niederschlag ist anfangs grau und wird später bläulich. Dass er durch Ammoniak blau wird, hat Trapp gezeigt.

Jodtinctur giebt in solchen Lösungen bei Anwendung von 0,00003 Grm. kaum noch einen Niederschlag, bei concentrirteren Solutionen erfolgt derselbe deutlich.

Goldchlorid giebt unter ähnlichen Bedingungen noch mit 0,0003 Grm. Präcipitat, welches nach 24 Stunden reducirt und graugelb wird.

Kaliumwismuthjodid fällt etwa 0,0005 Grm.

Gerbsäre noch 0,00003 Grm.

Kaliumquecksilberjodid gab bei über 0,0009 Grm. milchige Trübung unter dieser Menge opalisirende Flüssigkeit, bei 0,0001 Grm. auch diese kaum. Der Niederschlag färbt sich, trocken erhitzt, roth, mit Salpetersäure erhitzt ziegelroth, mit Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure in der Kälte gelb, erwärmt roth (Duquesnel).

Kaliumkadmiumjodid veranlasste bei 0,005 Grm. starke Fällung, bei 0,0001 Grm. war sie kaum erkennbar.

Sublimat, Kaliumbichromat, Pikrinsäure und Rhodankalium fällen erst aus concentrirten Lösungen und Platinchlorid das käufliche Aconitin bekanntlich aus sehr concentrirten Solutionen nicht. Duquesnels Aconitin wird durch Platinchlorid gefällt.

Auch bei diesem Alkaloide müssen physiologische Reactionen angestellt werden, um mit ihrer Hülfe die Identität zu constatiren. Es können dabei die schon citirten Arbeiten von Schroff und Aschscharunow, Böhm und Ewers als Grundlage dienen.

§. **218.** Unter den bisher besprochenen Alkaloiden könnten bei Benutzung unseres Abscheidungsverfahrens namentlich Conchinin, Cinchonin, Atropin und Hyoscyamin zu Verwechselungen Anlass bieten.

Eine Unterscheidung des Aconitins von diesen kann, wo es sich um qualitativen Nachweis handelt, mit Hülfe concentrirter Schwefelsäure ausgeführt werden, die das Aconitin allein schnell und deutlich färbt. Trennung vom Conchinin und Cinchonin wäre mit Hülfe von Platinchlorid möglich, welches diese beiden Alkaloide schon aus sehr verdünnten Lösungen fällt. Atropin wird zwar erst aus concentrirteren Lösungen durch Platinchlorid niedergeschlagen, indessen doch immer noch aus solchen, aus denen Aconitin nicht fällt.

Um wahrscheinlich zu machen, dass eine Vergiftung nicht mit dem reinen Alkaloide, sondern Theilen der officinellen Aconitumarten oder pharmaceutischen Präparaten aus denselben ausgeführt worden, könnte man versuchen, neben Aconitin im Untersuchungsobjecte Aconitsäure darzuthun.

Ueber das Napellin resp. Acolyctin (die Hübschmann für identisch hielt), sagte er in seiner neuesten Mittheilung, dass es in Aether und Benzol unlöslich sei, leichtlöslich aber in Chloroform, Weingeist, abs. Alkohol und Wasser. Aus conc. Weingeistlösung wird es durch Aether gallertartig gefällt. In wässriger Solution bewirken Alkalicarbonate Trübung. In den Salzlösungen verursacht Ammoniak allmählig eine gelatinöse Abscheidung. Gerbsäure fällt weiss, ebenso neutrales Bleiacetat, dessen Ueberschuss aber dass entstandene Präcipitat wieder löst. Basisches Bleiacetat fällt nur aus wässriger, nicht aus alkoholischer Lösung. Goldchlorid liefert blassgelben Niederschlag. Molybdänsaures Ammon (sic — muss wohl heissen Phosphormolybdänsäure) soll in schwefelsaurer Lösung gleichfalls fällen, concentrirte Schwefelsäure des Napellin[1]) ohne Färbung lösen. Vom Aconellin, d. h. Narkotin, soll es sich dadurch unterscheiden, dass es weder aus der wässrigen, noch der alkoholischen und salzsauren Solution beim Verdunsten krystallinisch hinterbleibt. Uebrigens hat H. es jetzt farblos erhalten. Ich hatte durch Marquart in Bonn eine kleine Probe vom Hübschmann'schen Napellin bezogen, die aber braun und extractartig war, mit der Herr Adelheim einige Versuche ausführte.

In saurer wässriger Lösung gab sie einen kleinen Antheil an Petroleumäther ab, der, nach Verdunsten des letzteren, durch Schwefelsäure und Phosphormolybdänsäure wie Aconitin verändert wurde. Auch die ammoniakalische wässrige Solution gab an Benzin etwas ab, welches sich in diesen Reactionen dem Aconitin ähnlich verhielt. Schroff jun. hat u. A. ein Napellin untersucht, welches in einigen Punkten von dem beschriebenen abweicht. Gerade hierauf basirt sich seine Ansicht über die Nichtidentität beider.

Das Aconellin, welches ich von Marquart bezogen hatte, war farblos und krystallinisch. Es ging aus saurer wässriger Solution in Petro-

---

[1]) Vierteljschr. f. pr. Pharm. Bd. 14, p. 101. In seinem Briefe an Flückiger, spricht er im Gegensatz zu seinen älteren Angaben davon, dass Napelin aus seiner Salzlösung durch Ammoniak nicht gefällt wird.

leumäther nur spurweise über und diese Spur reagirte dem Aconitin ähnlich. Aus ammoniakalisch-wässriger Solution wanderte es leicht in das Benzin und wurde dann, verdunstet, durch Schwefelsäure intensiv gelb, aber auch innerhalb einiger Stunden nicht violett.

Das Nepalin oder Pseudoaconitin ist nach Hübschmann erst in 100 Theilen siedenden Aethers und in 230 Theilen Chloroform löslich. Beim Verdunsten dieser Lösungen bleibt es krystallinisch zurück. Die besten Krystallisationen erhält man, wenn man das Nepalin in Alkohol löst und Wasser bis zur Trübung zusetzt. Nach einigen Stunden scheiden sich dann beim ruhigen Stehen schöne Sphärokrystalle aus. In Wasser ist Nepalin leichter löslich als das Aconitin, es bedarf bei 100° nur 20 Theile. Vor dem Lösen ballt es sich zusammen und die Lösung im Wasser hinterlässt beim Verdunsten gleichfalls Krystalle. Das Gleiche gilt von der Lösung in warmem Benzol, mit dem das Nepalin nicht harzig wird. Wie mir scheint, hat H. das Alkaloid noch nicht völlig rein vor sich gehabt; er beschreibt es schmutzig weiss und behielt bräunliche Massen bei der Behandlung mit Aether und Wasser ungelöst. Das Alkaloid, welches ich durch Vermittelung eines Hamburger Droguisten von Morson bezog, war farblos und völlig löslich in Wasser und Aether. Von mir selbst dargestelltes löste sich schwerer in Wasser, leichter in Aether. Beim Behandeln seiner sauren und alkalischen Lösungen mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform verhielt es sich dem Aconitin gleich. Namentlich ging aus sauren reinen Alkaloidlösungen Nichts in Petroleumäther über, wohl aber aus Organen der mit Nepalin vergifteten Thiere und aus den Knollen des Aconitum ferox.

Im Verhalten gegen Phosphorsäure[1]), Schwefelsäure und die meisten übrigen Reagentien zeigt Nepalin und Aconitin vollkommene Uebereinstimmung. Durch Platinchlorid wird es aber auch, wenn nach Duquesnel's Methode dargestellt, nicht präcipitirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bei etwa 80° sahen wir die Röthung allmählig deutlicher als beim Aconitin eintreten, die Reaction mit Schwefelsäure und Zucker trat nicht so ein wie beim Aconitin.

Ueber das Verhalten der wässrigen Salzlösungen unseres Nepalins kann ich nur sagen, dass Ammoniak in ihnen nur dann einen Niederschlag liefert, wenn sie ziemlich concentrirt sind. Goldchlorid fällte aus einer Probe von mir dargestellten Alkaloides einen gelben Niederschlag mit 22,2 % Gold.

Bei Fröschen erzielte Herr Adelheim schon durch 0,0005 Grm. Nepalin Lähmung.

Flückiger behauptet, dass in England wohl mitunter aus dem Aconitum ferox, aber auch aus dem Napellus Aconitin dargestellt werde.

---

[1]) Flückiger sagt, dass der ihm überlassene Rest des zu Hübschmann's Versuchen benutzten Nepalins nicht mit Phosphorsäure violette Färbung angenommen habe. Bei meinem Präparate sah ich sie eintreten, wenn auch nicht sehr schön.

Für uns beweisen die früher von Hübschmann, dann die von Adelheim und mir und endlich die von Flückiger gewonnenen Facta, dass verschiedene Aconitinsorten in England existiren und dass nicht jedes englische Aconitin Nepalin ist.

Vom Lycoctonin sagt Hübschmann, dass es leichtlöslich sei im Alkohol, etwas schwerlöslich im Aether und wenig löslich im Wasser, doch reagire das damit geschüttelte Wasser alkalisch und schmecke bitter. In alkoholischer Solution bringe Aether keinen Niederschlag hervor. Von Narcotin unterscheide es sich durch die Alkalescenz und Krystallform, sowie dadurch, dass es aus alkoholischer Solution durch Wasser nicht gefällt werde. Conc. Schwefelsäure löse gelb. Letzterem widerspricht Flückiger, der beim L. mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, Chromsäure keine Färbungen erhielt. In den Solutionen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bringe Gerbsäure weissen Niederschlag hervor. Dem fügt Flückiger hinzu, dass Lycoctonin bei 98° zusammen sintere, aber in grösseren Mengen erst bei 100—104° schmelze, dass das geschmolzene Alkaloid beim Erkalten amorph sei, aber durch Dämpfe heissen Wasssers sofort wieder in Krystallbüschel umgelagert werde. Er bezeichnet es weiter als in Chloroform leicht löslich, in Amylalkohol, Terpentinöl, Mandelöl und Petroleumäther beim Erwärmen löslich. 1 Th. verlangt 800 Th. Wasser von 17° u. 500—600 Th. von Siedetemperatur. Sublimat, Kaliumplatincyanür, Platinchlorid, Kaliumsilbercyanid, Phosphormolybdänsäure (Alkaloidlösungen — Solutionen der Salze werden gefällt), Jodkalium und Bromkalium fällten nicht, wohl aber Tannin, Bromquecksilber, Kaliumkadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, Bromwasser, Brombromkalium und Kaliumquecksilberjodid. Letzterer Niederschlag wird bald krystallinisch. Kaliumquecksilberbromid fällt in 1:600 Lösung nach einigen Tagen krystallinisch. In den Salzlösungen fällen caustische oder kohlensaure Alkalien nicht.

Mit dem Kraute (35 Grm.), den Knollen[1]) (200 Grm.) und Wurzelfibrillen (127 Grm.) einer dem hiesigen botanischen Garten entnommenen Probe des A. Lycoctonin hat Herr Adelheim ähnliche Versuche ausgeführt, wie mit den entsprechenden Theilen des A. Napellus. Die Benzinausschüttelung aus dem ammoniakalich-wässrigen Auszuge des Krautes färbte sich mit Schwefelsäure sogleich dunkelgraubraun, dann aber in wenigen Secunden blutroth. Letztere Färbung ging innerhalb einiger Minuten in braunroth über und blasste dann allmählig ab. Gegen Fröhde's Reagens wirkte die ausgeschüttelte Substanz ähnlich, nur folgten sich die Farbenübergänge schneller. Das Di- und Trihydrat der Schwefelsäure wirkten nicht. Jod fällte. Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid brachten die gewöhnlichen Alkaloidniederschläge hervor. 0,02 Grm.

---

[1]) Die alte Ansicht, dass A. Lycoctonin überhaupt nicht giftig sei, müssen wir aufgeben. Vergl. übrigens Schroff jun.

dieses Alkaloides bewirkten beim Frosche keinerlei Intoxication. Bekanntlich hat schon Schroff sen. die Blätter des A. Lycoctonum für wirkungslos erklärt, während Schroff jun. jetzt die Wirksamkeit der Wurzel behauptet.

Veratrin[1]).

§. **219.** Veratrin ist der wirksame Bestandtheil der Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla Retz, und Sabadilla officinalis Brandt).

§. **220.** Ueber die innerliche Wirkung dieses Alkaloides ist vorläufig nur so viel zu sagen, dass sie sich in einem starken Reiz auf Magen und Darm äussert, in Folge dessen Erbrechen, mildere und heftigere Entzündungserscheinungen eintreten. Bei Thieren hat man letztere bis zu vollständiger Gastroentritis vorschreiten sehen. Wie schon die anfangs eintretende Vermehrung und die später folgende Verlangsamung des Herzschlages andeutet, combiniren sich mit jenen localen Affectionen auch solche, welche für einen Uebergang des Giftes in das Blut sprechen[2]). Bei Vergiftungsversuchen mit Katzen, die unter meiner Leitung von G. P. Masing angestellt sind, konnte nach dem Tode leicht Veratrin im Blute nachgewiesen werden; ebenso im Harn, der vor dem Tode gelassen worden. Es wird sogar sehr schnell durch den Harn wieder aus dem Körper entfernt. Für eine besondere Neigung der Leber, Milz, Pancreas, des Hirns, der Nieren etc. von dem Gifte zurückzuhalten, konnten keine Anzeichen gewonnen werden. In den Faeces haben wir es nicht nachweisen können. Bei Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange wird man wohl meistens noch einen Theil des Giftes im Magen oder oberen Theile des Darmes auffinden, darf aber auch das Blut nicht ausser Acht lassen. Da bei Vergiftungen mit Veratrin meist bald Erbrechen eintritt, so ist auch der Fall im Auge zu behalten, dass ein Theil des Giftes mit dem Erbrochenen wieder den Körper verlassen habe. Die vorliegenden Sectionsberichte sprechen häufig von einer beobachteten Hyperämie des Hirnes und der Hirnhäute, der Lungen und Nieren. Bei äusserlicher Anwendung (z. B. in Form des Unguentum Veratrini) bewirkt das Veratrin Prickeln, stechenden Schmerz und endlich Kältegefühl an der betroffenen Stelle.

---

[1]) Früher nannte Brandes dieses Alkaloid „Sabadillin“. Später ging dieser Name auf eine zweite, in geringer Menge in den Sabadillsamen vorhande Pflanzenbase über. Im Wurzelstocke von Veratrum album Berch findet sich kein Veratrin, aber in denjenigen des Lobelianum sollte es nach Schroff jun. vorkommen. Im ersteren, so wie im Veratrum nigrum L u. V viride L ist das Alkaloid Jervin (identisch mit Woods Viridin) vorhanden. In letzterer Pflanze hat Bullock noch das Veratroidin aufgefunden. In den Colchicumzwiebeln, in welchen Pelletier früher Veratrin vermuthete, findet es sich gleichfalls nicht. Ueber die physiol. Wirkungen des Jervins und Veratroidins hat Wood in der Philadelphia Med. Times Jahrg. 1874 einen beachtenswerthen Aufsatz veröffentlicht.

[2]) Ueber die physiologische Wirkung des Veratrins, namentlich eine Bestätigung früherer Vollsker'scher Angaben über seine Bedeutung als Muskelgift ist nachzulesen Guttmanns Mittheilung im Arch. f. Anat. u. Phys. 1866, p. 495. Vergl. ferner Pégaitaz im Arch. f. klin. Med. Bd. 6, p. 156.

Die geringsten Mengen von Staub dieses Alkaloides verursachen, wenn sie auf die Nasenschleimheit gelangen, Schmerz und heftiges Niesen. Auf die Conjunctiva des Auges gebracht, äussert das Veratrin ebenfalls seine local reizende Wirkung im hohen Grade, doch prävaliren hier die Entzündungserscheinungen an der direct betroffenen Stelle. Es zeigt sich dabei allerdings mitunter Dilatation der Pupille aber ebenso auch umgekehrt Myose.

§. **221.** Die Abscheidung des Veratrins gelingt nach den Methoden mittelst Petroleumäther, Chloroform, Amylalkohol oder Benzin leicht. Man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass ein Theil des Alkaloides bereits der sauren wässrigen Lösung durch Benzin, namentlich aber durch Chloroform und Amylalkohol entzogen wird. Da Petroleumäther das Alkaloid aus einer (schwefel-)sauren wässrigen Lösung nicht fortnimmt, so ist diese Flüssigkeit zur Abscheidung desselben zu benutzen, trotzdem die Löslichkeit in ihr nicht so bedeutend als z. B. die in Benzin, Chloroform oder Amylalkohol ist. Beim Verdunsten der Lösung in Petroleumäther, Benzin oder Chloroform in der Wärme bleibt das Alkaloid als eine kaum gefärbte, harzig amorphe Masse zurück. Beim Abdunsten bei gewöhnlicher Temperatur zeigt es mitunter Anfänge von Krystallisation.

§. **222.** Zur Erkennung des Veratrins kann noch namentlich auf folgende Eigenschaften Rücksicht genommen werden.

Es ist weiss, aus Weingeist krystallisirt es schwierig in farblosen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei erhöhter Temperatur (etwa 115° C.) schmilzt es zu harzähnlicher Masse, bei noch höherer Temperatur sublimirt es theilweise krystallinisch (vergl. oben). Es ist leicht löslich in Weingeist (in 3 Theilen) und Chloroform (etwa 2 Theile), etwas schwerer löslich in Benzin, Amylalkohol und in Aether (in etwa 10 Theilen), noch schwerer in Petroleumäther, Wasser löst 1 promille. Verdünnte Säuren lösen leicht zu schwer krystallisirbaren Salzen. Aus der sauren Lösung wird es durch Kali, Natron, Ammoniak und Alcalicarbonate anfangs amorph präcipitirt. Doch wird der Niederschlag allmählig krystallinisch. Der Niederschlag ist im Ueberschusse von Kali löslich; kalte Ammoniakflüssigkeit nimmt kleinere Mengen auf, die sich beim Erhitzen zum Theil wieder abscheiden. Saure kohlensaure Akalien fällen in der Kälte nicht, in der Hitze theilweise.

Ueber das höchst charakteristische Verhalten des Veratrins gegen Schwefelsäure, Erdmann'sches Reagens etc., sowie über das Verhalten dieses Alkaloides gegen Mayer'sches Reagens ist schon in §. 159 (16. a. c. h u. 4) gesprochen. Die schöne rothe Färbung, welche in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure allmählig, oder auf vorsichtigen Zusatz von etwa dem gleichen Volum Bromwasser sogleich, eintritt, kann mit der Brucinreaction nicht verwechselt werden. Einer Verwechselung mit Salicin, Populin, Colocynthin und Syringin ist durch deren Reaction gegen Fröhde's Reagens, gegen Oxydationsmittel und durch die Salzsäurereaction des Veratrins vorgebeugt.

Letztere besteht darin, dass Veratrin, einige Zeit lang mit concentrirter wässriger Salzsäure erwärmt, prachtvoll roth wird.

Ich habe durch Herrn G. P. Masing die Empfindlichkeit dieser schönen Reaction mit derjenigen der Schwefelsäurereaction vergleichen lassen. Letztere kann noch bei Anwendung von 0,00034 Gramm Veratrin deutlich, von 0,00017 Gramm schwach und von 0,000085 Gramm kaum erlangt werden. Die Salzsäurereaction ist bei 0,00017 Gramm noch sehr deutlich, bei 0,000085 Gramm nicht mehr zu erkennen. Ein Vorzug der Salzsäurereaction ist der, dass sie, falls das Alkaloid nicht ganz rein abgeschieden sein sollte, länger erkennbar bleibt als die der Schwefelsäure.

Die Probe mit Salzsäure wurde in der Regel so angestellt, dass der auf dem Uhrgläschen befindliche Alkaloidrückstand mit einem CC. rauchender Salzsäure übergossen und möglichst schnell darin gelöst wurde. Die wieder in ein enges Reagensglas gebrachte Flüssigkeit wurde dann etwa 1—2 Minuten lang im Sieden erhalten. Strychnin, Caffein und Chinin stören weder die Salzsäure- noch die Schwefelsäurereaction. Man kann die rothe Veratrinlösung wochenlang aufbewahren, ohne dass sie ihre Farbe verliert. Beim Syringin wird zwar auch beobachtet, dass es sich mit concentrirter Salzsäure roth oder blau färbt, doch tritt die Färbung schon in der Kälte ein und schwindet beim Erwärmen. Beim Sanguinarin ist es ähnlich. Auch die intensive Färbung, welche Rhoeadin mit Salzsäure annimmt, tritt schon in der Kälte (schnell) ein.

Eine sehr beachtenswerthe Reaction hat Weppen mitgetheilt. Gemenge von ca. $^1/_{10}$ Milligr. Veratrin mit 2 bis 4 Gewth. Zucker werden, wenn sie mit wenig conc. Schwefelsäure durchfeuchtet werden, anfangs gelb, nach einiger Zeit dunkelgrün, später schön blau, zuletzt missfarben violett. Dem Veratrin völlig gleich verhält sich, wie ich gefunden habe, Jervin (aus Veratrin album und viride), nicht aber Sabadillin und Sabatrin (siehe später), auch nicht das jervinartige Alkaloid aus Veratrin Lobelianum.

Die Empfindlichkeit gegen andere Reagentien stellte sich folgendermassen heraus.

Je 0,1 Milligr. in 0,5 CC. schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst (1:5000), gaben mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und mit Gerbsäure deutliche Trübung. Durch Phosphorwolframsäure und durch Kaliumwismuthjodid wurden sie schwach, durch Kaliumkadmiumjodid sehr schwach und durch Goldchlorid nicht getrübt.

0,5 Milligr. in 0,5 CC. schwefelsäurehaltigem Wasser (1:1000) gaben mit Goldchlorid und mit Pikrinsäure deutlichen, mit Platinchlorid sehr geringen, mit Kaliumbichromat keinen Niederschlag.

0,1 Milligr. in 0,5 CC. gelöst (1:500) wurden durch Kaliumbichromat deutlich, durch Rhodankalium und durch Jodkalium schwach, durch Quecksilberchlorid kaum erkennbar getrübt.

Andere Reactionen:

1. Ueberchlorsaures Kali, ebenso rothes Blutlaugensalz geben selbst in ziemlich concentrirten Lösungen keinen krystallinisch werdenden Niederschlag.

2. Nitroprussidnatrium verursacht geringe Trübung.

§ **223.** Nach unserer Abscheidungsmethode würde Veratrin durch Petroleumäther gemeinsam mit Strychnin, Brucin, Chinin und Emetin gewonnen. Einer Verwechselung, wo es sich um rein qualitativen Nachweis handelt, ist durch das Verhalten des Veratrins gegen Salzsäure vorgebeugt. Eine Trennung von Strychnin und Brucin kann mit Hülfe der leichtern Löslichkeit des Veratrins in absolutem Aether versucht werden. Chinin würde, wie schon §. 186 bemerkt worden, wenigstens aus concentrirteren Lösungen durch saures kohlensaures Natron (in der Kälte) präcipitirt werden und ebenso könnte man vom Emetin befreien.

Schon erst ist davon die Rede gewesen, dass in den Sabadillsamen ein zweites Alkaloid vorhanden, welches man Sabadillin genannt hat. Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit Weigelin ausgeführt habe, liessen die Existenz desselben bestätigen und auch noch eine dritte Base auffinden, welche wir Sabatrin genannt haben. Wir haben hier um so mehr Veranlassung, auf diese Stoffe einzugehen, als sie beide durch dieselben Methoden, wie das Veratrin isolirt werden und in den charakteristischen Reactionen gegen Schwefel- und Salzsäure so vollständig mit dem Veratrin übereinstimmen, dass man selbst spectroskopisch keine Unterschiede nachweisen kann. Im physiologischen Verhalten weichen beide so bedeutend von Veratrin ab, dass sie kaum als Gifte bezeichnet werden können.

Das Hauptgewicht muss demnach, wo man glaubt Veratrin gefunden zu haben, wiederum auf die physiologische Reaction gelegt werden.

Durch die Weigelin'schen Untersuchungen hat es sich herausgestellt, dass reines Veratrin in essigsaurer Lösung 4:1000 bei einem grossen Frosche noch sehr energisch wirkt, wenn es in der Dosis von 0,0004 Grm., d. h. 0,1 CC. Lösung angewendet wird. Es treten sehr schnell Brechbewegungen ein, die Herzbewegungen verlangsamen sich; während vor subcutaner Anwendung obiger Menge der Herzschlag = 60 pr. Minute war, wurde derselbe nach 10 Min. 32 und nach 90 Min. 8 beobachtet, worauf er ganz unregelmässig wurde, zeitweisse völlig sistirte.

Tetanus stellte sich bei Fröschen erst nach grösseren Dosen ein. Bei einem mittelgrossen Frosche wurden nach 0,002 Grm. (0,5 CC. Lösung) fast sogleich Brechbewegungen, nach 15^m exquisite Streckkrämpfe, nach 1^h der Tod beobachtet.

Vom Sabatrin bewirkten bei einem mittelgrossen Frosche 0,0006 Grm. (0,15 CC. Lösung) nur anfänglich eine schwache Steigerung der Herzfrequenz, sonst durchaus keine Störung. Als einem mittelgrossen Frosche 0,1 Grm. trocknen Sabatrins unter die Haut gebracht wurde, trat zwar allmählig Lähmung der Extremitäten und am anderen Tage der Tod ein, es wurde aber durchaus nichts von den charakteristischen Symptomen einer Veratrinvergiftung bemerkt.

Genau wie das Sabatrin wirkte Sabadillin. Das Sabatrin und Sabadillin theilen auch die chemischen Reactionen des Veratrins gegen Kaliumquecksilber-

---

[1]) „Beitr. z. gerichtl. Chem.", p. 85 u. Weigelin „Unters. über die Alkaloide d. Sabadillsamens". Diss. Dorpat 1871.

jodid, Kaliumkadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, Goldchlorid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Gerbsäure. Sie werden wie dieses selbst aus concentrirteren Lösungen durch Kaliumeisencyanür, Eisenchlorid, Natriumirridiumchlorid und Bromwasser nicht gefällt. Aber sie werden — abweichend vom Veratrin — in Lösungen 1:150 auch durch Kaliumbichromat, Rhodankalium, Ferridcyankalium, Natriumphosphat, Palladiumchlorür, Pikrinsäure, Kaliumirridiumsesquichlorid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Jodkalium nicht präcipitirt. Man möchte glauben, dass gerade dieses Verhalten bei der differenten Diagnose Nutzen gewähren könnte. Leider aber ist zu bemerken, dass unsere Versuche für das Veratrin die Existenz einer zweiten im Wasser leicht löslichen Modification ergeben haben, die physiologisch mit ihm gleichwirkend ist, aber deren Niederschläge mit den genannten Reagentien weit leichter löslich sind, als die des gewöhnlichen Veratrins. Zur Unterscheidung liesse sich erstens das verschiedene Verhalten des Veratrins einer- so wie das des Sabatrins und Sabadillins andererseits gegen Chlorwasser verwerthen. Veratrin löst sich in diesem Reagens gelblich und seine Solution wird durch Ammoniak rein goldgelb. Die beiden anderen Alkaloide färben sich mit Chlorwasser nicht und ebensowenig in dieser Lösung mit Ammoniak. Brauchbarer noch scheint mir zweitens das ungleiche Verhalten der drei Alkaloide gegen Schwefelsäure und Zucker zu sein. Wie das Veratrin gegen diese Reagentien wirkt, habe ich im vorigen Paragraphen angegeben. Als ich analoge Versuche mit dem Sabadillin und Sabatrin ausführte, ergab sich, dass bei diesen zunächst braune Mischung entstehe, welche nicht in Grün und Blau, sondern durch Roth in Rothviolett überging. Die ebenerwähnte in Wasser lösliche Modification des Veratrins bildet sich, wenn kalte wässrige Auszüge der Sabadillinsamen mit Ammoniak gefällt werden; in geringerer Menge auch, wenn reine Lösungen von Veratrin in verdünnten Säuren kalt mit Ammoniak versetzt werden. Man beobachtet dann zwar meistens einen Niederschlag, der aber erstens lange nicht der ganzen Menge des vorhandenen Veratrins entspricht und der zweitens sich in reinem Wasser wieder völlig löst. (Siehe hierüber in meinem „Beitr. z. gerichtl. Chemie“.)

Das Gesagte steht im Widerspruche mit den früheren Angaben, denen zufolge Veratrin durch Ammoniak vollkommen aus wässriger Lösung gefällt werden könne. Die Fällung ist nur dann einigermaassen vollständig, wenn sie in siedender Lösung vorgenommen wird. Letzterer Niederschlag verhält sich gegen reines Wasser wie gewöhnliches Veratrin.

In Lösungen des Sabatrins und Sabadillins in salzsäurehaltigem Wasser von der Concentration 1:150 bewirkten Ammoniak und Ammoniumcarbonat weder in der Wärme noch in der Kälte einen Niederschlag. Kalihydrat und Kaliumcarbonat gaben in der Kälte in den Lösungen beider Alkaloide keinen, beim Kochen nur in der des Sabatrins Trübungen, die auf weiteren Zusatz von Kalihydrat oder Kaliumcarbonat wieder verschwanden. Saures Kalium- oder Natriumcarbonat fällen weder in der Kälte noch in der Wärme die Lösungen des Sabatrins und Sabadillins.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Alkaloide wurde beobachtet, dass sie alle in Alkohol leicht löslich sind. In kaltem Wasser löst sich von gewöhnlichem Sabadillin 1:150, von Sabatrin 1:40.

In Aether ist das Sabatrin gleichfalls am leichtesten löslich, dann folgt Veratrin und endlich Sabadillin, von welchem nur Spuren in genanntes Lösungsmittel überwandern.

Sehr schön erhält man das Sabadillin aus seiner heissbereiteten Benzinlösung krystallisirt in tafelförmigen Krystallen.

Alle drei Alkaloide sind starke Basen. Gegen Lackmus reagiren sie stark alkalisch und auf Zusatz von Schwefel- und Salzsäure werden sie erst dann neutral, wenn auf ein Aeq. $H^2 SO^4$ oder 2 HCl verbraucht sind. Die Salze

haben wir nicht krystallinisch erhalten können, doch verhalten sie sich bei der Dialyse wie Krystalloide. Circularpolarisation wird an den wässrigen Lösungen nicht beobachtet.

Jervin giebt ein in verdünnter Schwefelsäure schwerlösliches Sulfat[1]) und unterscheidet sich durch sein Verhalten gegen conc. Schwefel- und Salzsäure. Mit ersterer wird es braun und grünbraun, mit letzterer braun. Bei Bearbeitung der weissen und grünen Veratrumwurzeln erhielt ich folgende Resultate.

Durch Petroleumäther wird sehr wenig aus saurer Flüssigkeit ausgeschüttelt, welches durch conc. Schwefelsäure ohne und mit Salpetersäure nicht gefärbt, durch Schwefelsäure und Brom aber blassröthlich wird. Durch Benzin wird aus derselben etwas mehr fortgenommen und dieses wird mit Schwefelsäure allein und mit Brom gleichfalls schmutzig röthlich (Veratroidin Bullocks?). Amylalkohol nimmt aus saurer Lösung ziemlich viel fort. Der Verdünstungsrückstand wird mit Schwefelsäure allmählig roth, doch nie so rein und intensiv purpurfarben, wie das auf gleiche Weise isolirte Veratrin. Erdmann's Reagens löst diesen Rückstand braun, Schwefelsäure und Brom färben nur schmutzig braunroth. Salzsäure löst in der Kälte mit rothbräunlicher Farbe; beim Kochen wird diese Solution nicht kirschroth wie beim Veratrin, sondern braun (Jervin). Die Chloroformausschüttelung aus saurer Lösung kommt mit der des Amylalkohols überein. In der Lösung beider Rückstände in schwefelsäurehaltigem Wasser bewirken Gold- und Platinchlorid, Jodjodkalium, Kaliumwismuth-

---

[1]) Im Anschluss an diesen Abschnitt will ich noch ein paar Worte über die wirksamen Bestandtheile der Radix Hellebori nigri, foetidi und viridis einfliessen lassen. Nach den Untersuchungen von A. Husemann und Marmé findet sich in diesen Droguen kein Alkaloid, sondern muss die Wirksamkeit derselben auf zwei Glycoside, das Helleborein und Helleborin, zurückgeführt werden. Ersteres ist in Wasser löslich, wird aber aus solcher Lösung durch phosphormolybdänsaures und metawolframsaures Natron, sowie durch Tannin gefällt. Es ist weiss, hygroscopisch, schmeckt bittersüss, reizt zum Niesen. In absolutem Alkohol ist es schwerer, in Aether kaum löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es fast momentan prachtvoll hochroth. Dihydrat wirkt wie die conc. Säure, Trihydrat langsamer. Conc. Salzsäure löst farblos (§. 161. V. 1, b. β.) — Helleborin ist in Wasser und in Aether schwer, in Alkohol und in Chloroform leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe allmählig violett. Von den beiden Glycosiden ist besonders Helleborein für uns wichtig, weil es ziemlich energisch und dem Digitalin nicht unähnlich wirkt. Bei der Untersuchung auf Alkaloide wird es aus den sauren wässrigen Auszügen durch Chloroform und Amylalkohol ausgeschüttelt. Ich habe mich durch Versuche mit Rad. Hellebori nigri und viridis überzeugt, dass aus beiden mittelst Chloroform ein Stoff gewonnen wird, welcher physiologisch wie Helleborein wirkt und der mitunter auch so rein erhalten werden konnte, dass die Schwefelsäurereaction befriedigend eintrat. Ausserdem gaben die sauren wässrigen Auszüge an Petroleumäther und namentlich Benzin einen amorphen Stoff ab, der physiologisch unwirksam war, aber in conc. Schwefelsäure sich sogleich mit violetter, später grünblauer und endlich brauner Farbe löste. Vergl. „Beitr. z. gerichtl. Chem.", p. 45 und §. 161, III. 2 a.

jodid und Phosphormolybdänsäure nur geringe Trübungen. Aus der alkalischen Lösung zieht Petroleumäther wenig an sich, Benzin, Chloroform und Amylalkohol nehmen vorzugsweise Jervin aus derselben, welches letztere sich in Schwefelsäure braun, später grünlich werdend löst, durch verdünnte Schwefelsäure, Kaliumwismuthjodid und Phosphormolybdänsäure gefällt wird und mit Salzsäure die schon oben erwähnte Reaction liefert.

Nachdem ich einige Erfahrungen über Veratrum Lobelianum gesammelt, möchte ich glauben, dass Schroff jun.[1]) bei seiner Untersuchung der genannten Pflanze zu den abweichenden Resultaten durch das reichliche Vorhandensein eines anderen Alkaloides kam, welches in der Schwefel- und Salzsäurereaction mit dem Veratrin übereinstimmt, sich von diesem aber durch die Schwerlöslichkeit seines, in säulenförmigen oben und unten zugespitzten Krystallen auftretenden sauren Sulfates unterscheidet. Ein solches Präparat trifft man allerdings jetzt im Handel unter dem Namen des Jervins an, dasselbe stimmt aber, wie ja auch Schroff anerkennt, durchaus nicht mit der Originalprobe letzteren Alkaloides, von der ich eine kleine Menge der Güte Simons verdanke. Die oben von mir gemachten Angaben über Jervin basiren sich auf Versuche mit dem letzteren. Ueber das Alkaloid des Veratrum Lobelianum kann ich noch sagen, dass es gegen Zucker und Schwefelsäure nicht wie Veratrin, sondern wie Sabadillin wirkt (§. 222).

Physostigmin (Eserin).

§. **224.** Der wirksame Stoff der Calabarbohne (Same von Physostigma venenosum Balf), die neuerdings in der Augenheilkunde angewendet und von einzelnen wilden Völkerschaften zu Gottesurtheilen benutzt wird, hat obigen Namen erhalten.

Fälle von Vergiftungen mit Calabarbohnen sind neuerdings auch bei Menschen häufiger beobachtet worden. In Bezug auf die verschiedenen Symptome solcher Vergiftungen verweise ich auf die Originalmittheilungen[2]). Als eine besonders charakteristische physiologische Reaction des Giftes will ich hier nur die starke Myose nennen, welche bei äusserlicher Application auf die Conjunctiva des Auges (nicht regelmässig nach innerlicher Anwendung) erfolgt. Dieselbe ist so auffällig, dass sie auch als Identitätsreaction alle Beachtung verdient, dort wo man eine Vergiftung mit Calabarbohnen vermuthet und das Gift abgeschieden zu haben glaubt[3]).

---

[1]) Wiener med. Jahrbücher. Jahrg. 1872. Heft 4.

[2]) Vergl. Lingen in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 2, p. 499 ferner, „über eine Monstrevergiftung“ ebendort Jahrg. 4, p. 35.

[3]) Die Myose tritt auch bei Anwendung von Muscarin, dem Alkaloide des Fliegenpilzes ein. Dieses letztere ist ein stark alkalisch reagirender, in Wasser und abs. Alkohol sehr leicht, in Aether nicht, in Chloroform schwer löslicher Körper, der mit Schwefel- und Salpetersäure sich in der Kälte nicht färbt.

Bei den Vergiftungsversuchen, welche Pander und ich ausgeführt haben, beobachteten wir stets eine starke Gastroenteritis, selbst wenn das Gift subcutan beigebracht war. Das Physostigmin war, auch subcutan applicirt, im Magen und Darme lange darzuthun, weil es dorthin z. Th. wieder mit dem Speichel, z. Th. mit der Galle zurückkehrt. Auch in den Faeces war es vorhanden. Der Speichel enthält, sobald er nach Einführung des Physostigmins reichlicher secernirt wird, von dem Alkaloide. Dasselbe scheint mehrmals wieder vom Magen aus resorbirt und durch Speichel etc. secernirt zu werden. Jedenfalls ist das Physostigmin längere Zeit nach der Darreichung im Blute und der Leber nachweisbar. Ist Harnsecretion vorhanden gewesen, so darf man auch diese mit Aussicht auf Erfolg auf Physostigmin prüfen.

§. 225. Die chemischen Eigenthümlichkeiten des Physostigmins sind von Jobst und Hesse[1]) sowie von Amédée Vée und Léven[2]) studirt. Wenn die Angaben der citirten Arbeiten hie und da von einander abweichen, so liegt das daran, dass bei der Verarbeitung das Alkaloid leicht zersetzt wird. Wenn eine solche Zersetzung stattgefunden, so lässt sie sich leicht dadurch nachweisen, dass die ursprüngliche farblose Lösung des Alkaloides, namentlich bei Gegenwart von Säure, schön roth wird. Es findet das z. B. schon statt, wenn sie eine Zeitlang dem Lichte, namentlich aber, falls sie einer höheren Temperatur (40—50° C.) ausgesetzt war.

Letzterer Umstand ist zu beachten, wo man aus einem Untersuchungsobjecte das Alkaloid ausscheiden will. Die Extraction mit saurem Wasser muss bei sehr niederer Temperatur und im dunklen Raume vorgenommen werden. Im Uebrigen lässt sich nach meinen Erfahrungen das Physostigmin aus alkalischer wässriger Lösung durch Benzin, Amylalkohol und Chloroform gewinnen, nicht mittelst Petroleumäther. Es geht allerdings bei der Behandlung des ersten sauren Auszuges mit Benzin, Amylalkohol oder Chloroform eine Spur Physostigmin in diese über, indessen ist die Menge so unverhältnissmässig gering, dass sie durch chemische Hülfsmittel nicht nachgewiesen werden kann. Nur das Auge einer Katze zeigt hier durch Myose, die der in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöste Rückstand veranlasst, das Vorhandensein des Alkaloides an.

Durch Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilber- und -wismuthjodid wird es amorph gefällt, doch werden die Niederschläge später krystallinisch. Goldchlorid, Bromwasser, Phosphormolybdän- und -wolframsäure fällen amorphe Niederschläge. Gerbsäure fällt nur in conc. Lösungen des freien Alkaloides, Platinchlorid, Jodjodkalium, Kaliumplatin- und -eisencyanür überhaupt nicht. Ueber die Wirkungen dieses Alkaloides vergl. Schmiedeberg und Koppe „Das Muscarin“, Leipzig 1869 und Rückert „Darstellung und Wirkung des Muscarins“. Inaug. Dissert. Marburg 1872. (Ausz. Arch. f. Pharm. Bd. 2 (3 R.), p. 325.)

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 129, p. 115 u. Bd. 141, p. 82.

[2]) Comptes rend. T. 60, p. 1194.

§. 226. Ueber die sonstigen Eigenschaften des Physostigmins ist Folgendes bekannt geworden:

Es krystallisirt undeutlich in farblosen Massen, welche stark alkalisch reagiren und geschmacklos sind. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol[1]) Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol. Der ätherischen Lösung soll es durch Thierkohle entzogen werden. Wässriges Ammoniak löst leicht, ebenso Aetznatron- und Sodalösung. Essigsaure Lösung scheidet auf Zusatz von saurem kohlensaurem Natron ölige Tropfen aus. Auch verdünnte Säuren, selbst wässrige Lösung von Kohlensäure lösen leicht. Die Lösung (auch die alkalische) erscheint anfangs farblos, wird aber unter den oben erwähnten Umständen röthlich, oft schön kirschroth gefärbt. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron entfärben die rothe Lösung[2]). Es soll im freien Zustande aus den Lösungen des Eisenchlorides Oxydhydrat präcipitiren.

Reactionen:

1. Concentrirte Schwefelsäure rief bei 1 Milligr. und selbst bei 0,5 Milligr. erkennbare gelbliche Färbung hervor, die innerhalb 24—26 ^{h} einer röthlichen Platz machte[3]).

2. Schwefelsäure und Bromwasser bewirkten noch bei 1,05 Milligr. eine rothbraune Färbung.

3. Chlorkalksolution rief bei 1 Milligr. und auch bei 0,5 Milligr. innerhalb 5—10 ^{m} eine röthliche Färbung hervor, falls je 1 CC. der Chlorkalksolution angewendet wurde.

4. Der gelbliche Niederschlag, den Bromwasser allein bewirkt, trat noch bei Lösungen 1 : 5000, der kermesfarbene mit Jodjodkalium bei Solutionen 1 : 25000 ein.

5. Phosphormolybdänsäure bewirkte gleichfalls noch in Lösungen 1 : 25000 ein Präcipitat.

6. Kaliumwismuthjodid fällte Lösungen 1 : 10000 stark, schwach selbst noch solche mit 1 : 25000.

7. Kaliumquecksilberjodid bewirkte bei 1:5000 Niederschlag, bei 1 : 10000 geringe Opalescenz, Kaliumkadmiumjodid bei 1 : 1000 gelblich weissen Niederschlag.

8. Goldchlorid fällte in Lösungen 1 : 2000. Der Niederschlag wurde schnell reducirt.

9. Platinchlorid präcipitirt selbst bei 1 : 250 nicht. Quecksilberchlorid bei 1 : 500 nicht, wohl aber bei 1 : 250. Der Niederschlag wurde bald röthlich. Gerbsäure fällte in der Verdünnung 1 : 1000, Pikrinsäure bei 1 : 250 noch nicht,

---

[1]) Aus Calabarbohnen kann es durch Behandlung mit Alkohol (ohne oder mit Zusatz von Säure) völlig extrahirt werden.

[2]) Bei längerem Kochen wird die salzsaure Lösung nussfarben braun, so dass eine Verwechselung mit Veratrin unmöglich ist.

[3]) Eine in verd. Schwefelsäure gelöste Probe Physostigmin macht, wenn sie im Wasserbade erhitzt wird, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak eine Anzahl von Farbenwandlungen — röthlich, gelb, grün, blau — durch, welche nach Petti sehr charakteristisch sein sollen.

10. Kaliumbichromat bei 250 schwach, doch trat nach längerem Stehen in der Flüssigkeit blutrothe Färbung ein.

Unser Physostigmin bewirkte bei Hunden in der Dosis von 0,01 Milligr. deutliche Contraction der Pupille; so energische Wirkungen wie Vée und Léven[1]), die noch mit 0,0005 Milligr. ihres Eserins bei Meerschweinchen und Kaninchen Contraction eintreten sahen, hat Herr Pander nicht beobachtet.

Es konnte dargethan werden, dass das mit Blut gemengte und 3 Monate aufbewahrte Physostigmin (auf 100 CC. 2 Milligr.) sich innerhalb dieser Zeit zersetzt hatte.

§. 227. Physostigmin würde nach der hier zu Grunde gelegten Abscheidungsmethode gemeinschaftlich mit Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin gewonnen werden. Eine Trennung von den beiden erstgenannten könnte durch Fällung dieser aus der sauren wässrigen Lösung mittelst Ammoniak bewerkstelligt werden. Ein Hülfsmittel, um Physostigmin neben Aconitin und Atropin nachzuweisen, könnte vielleicht die Chlorkalkprobe bieten[2]).

Die Opiumalkaloide.

Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Narcein[3]).

§. 228. Diese und andere, weniger gut untersuchte Alkaloide kommen im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der unreifen Mohnfrüchte

---

[1]) Compt. rend. T. 60, p. 1194. Vergleiche auch L'Union médicale 1865. Nr. 43, p. 94.

[2]) Bei den jetzt häufiger vorkommenden Vergiftungen mit Theilen (namentlich Samen) des Cytisus Laburnum wird es zweckmässig sein, auch über die Eigenschaften des in dieser Pflanze vorkommenden alkaloidischen Giftes, des Cytisins einige Notizen zu geben. Ich verweise in Betreff der Wirkungsweise dieses Alkaloides auf die toxicologischen Untersuchungen Marmé's und auf die veröffentlichte Casuistik der Cytisinvergiftung und zwar auf Pharmac. Journ. a. Trans. Jahrg. 1868 (Febr.), p. 395 (mit der Rinde ausgeführte Vergiftung), Hinkeldeyn in der deutschen Klinik, Jahrg. 1873, p. 252, Nr. 27. Die chemischen Verhältnisse des Cytisins wurden namentlich von Aug. Husemann und Marmé (Ztschr. f. Chem. Jahrg. 1865, p. 161 und N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 31, p. 193 (1869) geprüft. Aus ihren Versuchen geht hervor, dass Cytisin eine sehr starke Basis ist, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwer in Aether, Benzin und Chloroform sich löst. Platinchlorid giebt eine in Wasser nicht sehr schwerlösliche Doppelverbindung, Goldchlorid fällt das Alkaloid aus verdünnten Solutionen, Quecksilberchlorid und Kaliumbichromat auch aus conc. nicht. Kaliumquecksilberjodid giebt in Lösungen bis 1:7000 weissen, allmählig krystallinisch werdenden, Kaliumkadmiumjodid sogleich krystallinischen Niederschlag. Jodjodkalium fällt aus Lösungen bis 1:15000, desgl. Bromwasser. Phosphormolybdänsäure trübt noch bei 1:30000, Gerbsäure und Pikrinsäure bei 1:3000. Conc. Schwefelsäure löst farblos. Auf Zusatz von Salpetersäure tritt dann orange, von Kaliumbichromat schmutzig braune Färbung ein. Durch Ausschütteln mit Aether, Benzin und Chloroform kann Cytisin der wässrigen Lösung nicht entzogen werden.

[3]) Die übrigen, namentlich von Hesse studirten Opiumalkaloide, habe ich noch nicht untersucht. Vergl. über sie Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 153, p. 62

(Papaver somniferum L.), vor. Durch dasselbe gelangen sie in eine Anzahl pharmaceutischer Präparate, das Opiumextract, die Opiumtinctur u. s. w. Auch in den getrockneten Mohnfrüchten der Pharmocopöe (capita papaveris) hat man einige der genannten Alkaloide aufgefunden. Was die Menge an Alkaloid anbetrifft, die wir in den im Handel vorkommenden Sorten des Opiums finden, so ist diese eine sehr schwankende. Schlechtere Handelssorten, wie sie meistens zum Rauchen oder von den Opiumessern des Orients benutzt werden, haben oft kaum 3—6 %, die besseren Sorten, wie sie in den Apotheken angewendet werden sollen, enthalten 10—15 %; in den besten Proben, die neuerdings hie und da angefertigt wurden, findet man noch mehr, nach einzelnen Angaben bis 20 % Alkaloide. Von den genannten Pflanzenbasen findet sich das Morphium wohl in fast allen Opiumsorten in grössester Menge und zwar von 3—13 %, nächst diesen findet sich reichlicher das Narcotin (0,5 bis etwa 11 %)[1]. Kodein und Thebain können zu 0,3 bis höchstens 0,6 % angenommen werden. Papaverin und Narcein dürften wohl kaum über 0,1 % vorkommen. Theilweise sind die genannten Alkaloide im Opium an Mekonsäure gebunden.

Die vielseitige Anwendung, welche Opium in der Medicin und als Genussmittel findet, bringt es mit sich, dass nicht selten bei gerichtlich chemischen Untersuchungen die in demselben vorhandenen Alkaloide aufgesucht werden müssen. Auch gehören ja, wie das aus der Bekanntschaft des grossen Haufens mit den giftigen Eigenschaften des Opium zu erwarten ist, Vergiftungen mit dieser Drogue nicht zu den Seltenheiten. In solchem Falle wird es oft seine Schwierigkeiten haben, nachzuweisen, ob in der That das Opium in der Absicht, eine Vergiftung auszuführen, oder als Arznei- oder Genussmittel in das Untersuchungsobject gelangte. Dass man bei einer Untersuchung auf die Alkaloide des Opiums vorzugsweise die in grösserer Menge vorhandenen — Morphium und Narkotin — zu berücksichtigen hat, liegt auf der Hand. Nächst dem Opium werden, sowohl als Arzneimittel wie auch in verbrecherischer Absicht, vorzugsweise das Morphium und seine Salze (M. sulfuricum, aceticum, hydrochloratum etc.) angewendet. Erst neuerdings ist auch das Kodein, Papaverin und Narcein etwas mehr als Medicament ausgenutzt worden.

§. **229.** Die Wirkung des Opiums auf den thierischen Körper ist grösstentheils mit derjenigen des Morphiums gleich, was nicht auffallen darf, da einmal dieses in grössester Menge in der Drogue vorhanden und andererseits weit energischer wirkt, als diejenigen anderen Opiumalkaloide,

---

u. Suppl. 8, p. 261. Ueber Toxikologie des Hydrocotarnins, vergl. N. Rep. f. Pharm. Bd. 22, p. 321 (1873), über diejenige des Cryptonins u. Laudanins. Jahresber. f. Ph. 1874.

[1]) Wenn in einzelnen Analysen weit grössere Mengen aufgeführt werden, so scheinen mir diese noch der Bestätigung zu bedürfen.

die mit ihm quantitativ die Hauptmasse des Opiums ausmachen. Namentlich gilt dies in Bezug auf Narcotin[1]).

Unter den Erscheinungen, die eine (Opium-) Morphiumvergiftung anzeigen, sind die anfängliche Aufregung, die bald in das Stadium der Erschlaffung übergeht und der meist durch Asphyxie oder Apoplexie herbeigeführte Tod zu nennen. Im Zusammenhange mit der bezeichneten Todesart zeigen sich bei der Section starke Hyperämie des Hirnes, oft Blutextravasate in demselben und Wasseransammlungen in den Ventrikeln. Auch in den Lungen lässt sich oft Bluterguss nachweisen. Die Schleimhäute des Magens und Darmes sind in den meisten Fällen nicht entzündet.

Eine Aufnahme des Morphiums ins Blut findet statt, doch bleibt das Alkaloid nicht lange in demselben. Bei Vergiftungsversuchen an Thieren, die unter meiner Betheiligung von Herrn Kauzmann ausgeführt worden, liess sich sehr bald eine beträchtliche Abscheidung des Giftes durch den Harn nachweisen, sowohl wo das Gift vom Darme, als wo es vom Unterhautzellgewebe aus wirkte. Wenn ein Vorkommen des Morphins im Harne von Menschen hie und da nicht nachgewiesen werden konnte, so wird das negative Resultat wohl nicht selten in der befolgten Abscheidungsmethode seine Erklärung finden. Lefort beobachtete bei Menschen nach anhaltendem Gebrauche eine partielle Abscheidung des Morphins durch den Harn, und auch meine Erfahrungen bestätigen seine Angaben[2]). Da das Alkaloid eine der am meisten zur Zersetzung geneigten Pflanzenbasen ist, so ist gewiss wenigstens eine partielle Zersetzung in der Blutbahn nicht unmöglich. Man würde bei Untersuchungen auf Morphin namentlich Magen und Darm, Blut und die besonders blutreichen Organe berücksichtigen müssen, dürfte aber in diesen letzteren (mit Ausnahme der Leber) kaum mehr erwarten, als dem Blutgehalte des Organes entspricht. Auch in den Faeces ist es zu suchen.

§. **230.** Uebrigens hat man dargethan, dass in feuchten Gemischen mit anderen organischen Stoffen sich das Morphin wenigstens einige Wochen lang hält.

§. **231.** Die gerichtlich chemische Ermittlung der übrigen Opiumalkaloide ist auf meine Veranlassung von Kubly untersucht worden[3]). Ergänzende Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Kauzmann und Schmemann ausgeführt[4]).

---

[1]) Eine Vergleichung der Wirkungen der einzelnen Opiumalkaloide ist von Claude Bernard ausgeführt. Vergl. Compt. rend. T. 59, p. 406 aber auch Albers im Arch. f. path. Anat. Bd. 26, p. 225. Spätere Arbeiten von Falk siehe im Jg. 1870 u. 1871 der deutschen Klinik.

[2]) Vergl. hierüber und über die ältere Literatur in den Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 129; ausserdem Vogt im Arch. f. Pharm. Bd. 7, p. 23.

[3]) Cfr. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jahrg. 5, p. 457.

[4]) Kauzmann „Beitr. z. gerichtl. Chem. Nachweis des Morphins und Narkotins“. Dissert. Dorpat 1866. Schmemann „Beitr. z. gerichtl. Chem. Nachweis des Kodeins, Thebains, Papaverins und Narceins“. Dissert. Dorpat 1870.

Diese Versuche ergeben, dass Narcotin gleichfalls zum Theil bald ins Blut aufgenommen und durch den Harn wieder abgeschieden wird. Dass es sich in Leber und Milz darthun, auch im Magen und Darmtractus (44 Stunden nach der Darreichung) noch nachweisen lässt. Auch bei einer Opiumvergiftung liess sich ausser dem Morphin das Narcotin aus den bezeichneten Organen isoliren.

Kodein wurde nach der Einführung per os in denselben Organen wie Morphin und Narcotin dargethan, nach Subcutaninjection in Blut, Harn und Leber. Bei nicht tödtlichem Verlaufe einer Intoxication wurde das Kodein grösstentheils durch den Harn ausgeschieden.

Thebain gewährte ähnliche Resultate, nur wurde weit weniger durch den Harn eliminirt, wahrscheinlich weil dieses leicht veränderliche Alkaloid in der Blutbahn Zersetzungen erfährt.

Papaverin fand sich bei der Einführung per os mit Ausnahme der Milz in allen Organen reichlich, namentlich in Leber, Galle und im Harne. Nach subcutaner Anwendung war es gleichfalls reichlich im Harne und der Leber, in geringer Menge auch im Gehirne und dem Dünndarme. Wie ich später zeigen werde, findet sich neben dem reinen Papaverin im Handel auch ein Präparat, welches mit Schwefelsäure tiefblauviolette Färbung annimmt. Auch dieses bietet in der Wirkung keine besonderen Unterschiede dar. Der Bestandtheil, welcher die Schwefelsäurereaction giebt, lässt sich mit dem Papaverin wieder aus dem Magen, der Leber und dem Blute isoliren.

Narcein scheint langsam resorbirt zu werden und findet sich deshalb lange im Magen und Darme. Aber auch aus dem Blute und den blutreichen Organen konnten wir es wiedergewinnen. Es scheint vorzugsweise durch den Harn und die Galle wieder aus dem Blute secernirt zu werden.

Kodein, Thebain, Papaverin, Narcein waren nach 2monatlichem Stehen in Blutgemischen wieder aufzufinden. Der schon erst bezeichnete Gemengtheil käuflichen Papaverins schien während dieser Zeit der Fäulniss nicht widerstehen zu können.

§. 232. Ueber den Nachweis des Morphins liegen uns folgende Erfahrungen vor:

Die Methode von Stas ist nicht ohne Weiteres für dieses Alkaloid zu empfehlen. Wenn das durch eine stärkere Base freigemachte Alkaloid Zeit hatte in die krystallinische Modification überzugehen, so ist es in Aether so gut wie unlöslich geworden. Wenn ferner das Morphium durch Kali- oder Natronhydrat, auch durch Ammoniak aus seinen Salzen abgeschieden worden, so ist der Uebergang des durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels gelösten Antheiles in Aether schwierig ein vollständiger. Endlich wird selbst, wenn amorphes Morphium in ätherische Lösung übergegangen, diese bald wiederum einen grossen Theil des Alkaloides in krystallinischer Form abscheiden. Man erkennt, dass hier mehrere Fehlerquellen zusammenwirken.

Ein etwas besseres Resultat hat man zu erwarten, wenn man die Stas'sche Methode so verändert, dass man anstatt des Aethers überall Essigäther anwendet, indessen gewinnt man auch hier kaum die Hälfte des vorhandenen Alkaloides, einmal weil der Essigäther ziemlich leicht in Wasser gelöst wird, dann aber namentlich, weil das Ammoniak einen Theil des Morphins im Wasser zurückhält. Etwas besser mögen die Resultate ausfallen, wenn man statt Ammoniak Magnesia gebraucht, um das Morphin frei zu machen.

In Petroleumäther geht Morphin weder aus der sauren, noch aus der alkalischen Lösung über, in Benzin aus der alkalischen nur spurweise. Auch in Chloroform wandert es aus der alkalischen Lösung nur sehr langsam und aus der sauren gar nicht über.

Sehr gute Erfolge hat man, wenn man das von mir für Strychnin etc. gegebene Verfahren dahin abändert, dass man durchgängig statt Benzin Amylalkohol anwendet. Auch hier muss ausserdem aber noch dafür gesorgt werden, dass die Aufnahme des Alkaloides in den Amylalkohol und die Trennung der so gewonnenen Lösung von der erschöpften wässrigen Flüssigkeit bei erhöhter Temperatur stattfinde, und dass sofort, nachdem das Alkaloid aus seiner Salzlösung in Freiheit gesetzt wurde, es in den Amylalkohol überwandern kann. Ist einmal das Morphium krystallinisch geworden, so hat es damit einen Theil seiner Löslichkeit in Amylalkohol eingebüsst. Man verfährt am besten so, dass man die gereinigte saure wässrige Lösung auf 50—70° erwärmt, mit Amylalkohol mischt und nun die zur Uebersättigung erforderliche Menge Aetzammoniak hinzufügt. Man wiederholt das Ausschütteln mit mehrmals neuen Mengen Amylalkohol. Beim Verdunsten der gemischten Amylalkohollösungen hinterbleibt Morphin meist amorph. Ein Verlust durch Verflüchtigung ist hier nicht zu befürchten.

Will man Harn oder Galle auf Morphin untersuchen, so muss man die sauren wässrigen Auszüge mehrmals mit Amylalkohol ausschütteln, um den Harnstoff und die Gallensäuren fortzuführen. Unterbleibt dies, so gehen sie auch aus ammoniakalischer Solution in den Amylalkohol ein und würden das Morphin verunreinigen. Besonders weil die Gallensäuren gegen Fröhde's Reagens sich dem Morphin ziemlich ähnlich verhalten, müssen sie beseitigt werden. Morphin giebt auch mit Zucker und Schwefelsäure ähnliche Reaction wie Gallensäuren. Kodein wirkt ähnlich, namentlich wenn die Schwefelsäure etwas verdünnt angewendet wird [1]).

Auf eine von Guhl empfohlene Methode des Morphiumnachweises, die mir nur dann Werth zu haben scheint, wenn das Object sehr reich an Morphin ist, will ich hier nur der Vollständigkeit halber hinweisen. Sie beruht auf Fällbarkeit des Morphins durch Bicarbonate und der Mög-

---

[1]) Vergl. Schneider in d. Annal. f. Physik. Bd. 147, p. 128.

lichkeit, aus dem Niederschlage, bevor er abfiltrirt wird, durch Aether fremde Stoffe auszuziehen [1]).

§. **233.** Falls eine Vergiftung mit Opium vorliegen sollte, ist zu beobachten, dass auch Narkotin, Kodein, Thebain und Papaverin mit dem Morphin in den Amylalkohol übergehen würden und dasselbe gilt endlich auch von einem Theil des Narceins.

Versuche haben bewiesen, dass in solchem Falle zunächst durch Benzin aus der alkalisch gemachten wässrigen Lösung die drei erstgenannten Alkaloide ausgezogen werden können. Papaverin und Narcein gehen aus alkalischer und saurer Lösung in Chloroform über. Wenn man dann nach Entfernung des Chloroforms die warme Flüssigkeit ansäuert, um etwa ausgeschiedenes krystallinisches Morphin wieder zu lösen, mit Amylalkohol überschichtet, mit Ammoniak übersättigt und schnell schüttelt, so kann Morphin mit kleinen Mengen Narcein gewonnen werden. Man behandelt den trocknen Rückstand mit warmem Wasser, welches Narcein leichter löst als Morphin.

Ein vollständiger Uebergang des Narceins in Amylalkohol oder Chloroform kann schwierig erreicht werden, indessen findet sich doch in der Chloroformausschüttelung so reichlich Narcein, dass die Reactionen gelingen. Ueber die Methode Salomon's habe ich schon in §. 178 gesprochen.

§. **234.** Wäre man sicher, dass nur Opiumalkaloide zugegen sind, und wollte man neben Morphin auch die übrigen aufsuchen, so könnte man die Basen Narkotin, Kodein, Thebain (und etwas Papaverin) aus dem nach Verdunsten der Benzinlösung bleibenden Gemenge zunächst gemeinschaftlich abscheiden. Kodein könnte man durch kalten Amylalkohol lösen, aus dem hier bleibenden Rückstande Thebain und Papaverin durch essigsäurehaltiges Wasser (auf 10 CC. Wasser höchstens 15—20 Tropfen Essigsäure) ausziehen. Narkotin bliebe zurück. Uebrigens entzieht, wie schon früher gesagt, Chloroform schon der sauren schwefelsauren Lösung die Alkaloide Narkotin, Thebain, Papaverin und Narcein. Man könnte demnach diese zuerst fortnehmen, dann durch Benzin aus der alkalisch gemachten Lösung das Kodein und endlich durch Amylalkohol das Morphin und den Rest des Narceins entziehen. Narkotin wird auch schon aus saurer Lösung durch Amylalkohol aufgenommen.

Häufig dürfte es bei den kleinen Mengen von Kodein, Thebain und Papaverin, die bei einer Vergiftung mit Opium zu erwarten sind, nicht gelingen, jedes einzelne dieser Alkaloide zu isoliren.

§. **235.** Das **Morphium** bildet lange geruchlose, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems [2]), die luftbeständig sind, bei etwa 108° anfangen trübe und undurchsichtig zu werden und bei 120° 5,95 % Krystallwasser abgeben. Sie

---

[1]) Schweizerische Wochenschr. f. Pharm. 1874, p. 37.

[2]) Es gelingt mitunter durch Lösen des aus Organen abgeschiedenen Morphins und Fällen mit Ammoniak diese Krystalle herzustellen. Vergl. Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 126.

verwandeln sich hierbei in eine farblose ölige Masse, die beim Erkalten krystallisirt. Ueber die Sublimation des Morphiums ist schon früher gesprochen worden. Es ist in der Kälte in 1000 Theilen Wasser löslich (960 Theile von $18^3/_4{}^0$ C. nach Abl), von kochendem Wasser braucht es zwischen 400 bis 500 Theile. Die wässrige Lösung reagirt auf Curcuma- und rothes Lackmuspapier alkalisch, sie zeigt Circularrotation nach links. In Weingeist ist Morphin leichter löslich als in Wasser. Ein Theil des Alkaloides bedarf nach Merk 90 Theile kalten Alkohols von 96 % Tr. (Lösung wird durch Wasser nicht gefällt), nach Buchholz und Brandes 24 Theile kochenden Alkohol von 92 % Tr.; von absolutem Alkohol bedarf es nach Pettenkofer in der Kälte 40 Theile (Duflos 20 Theile) bei Siedehitze 30 Theile (Duflos 13,3 Theile). In Aether ist es schwer löslich und zwar wenn es krystallinisch, fast 3mal schwerer, als wenn es frisch gefällt und amorph vorliegt. Wasserhaltiger Aether löst fast gar nicht, alkoholhaltiger leichter als reiner Aether. Essigäther löst viel besser als letztere Flüssigkeit (0,213 %). Von Chloroform sind nach Schlimpert 60 (Pettenkofer 175) Theile zur Lösung erforderlich. In Benzol ist Morphin fast unlöslich. Heisses Fuselöl löst namentlich leicht, wenn das Morphin in der amorphen Modification vorliegt. Kalter Amylalkohol löst 0,260 %; beim Verdunsten dieser und der Lösung in Chloroform hinterbleibt es amorph. Verdünnte Säuren lösen Morphium leicht. Die Lösungen geben meist gut krystallisirte Salze, sie werden durch Ammoniak, Alkalihydrate, Barythydrat, Kalkhydrat, Magnesia zersetzt, das Morphium anfangs amorph, bald krystallinisch werdend, abgeschieden. Doch lösen alle genannten Fällungsmittel mit Ausnahme der Magnesia, wo sie in Ueberschusse angewendet wurden, wieder einen Theil oder alles präcipitirte Alkaloid auf. Eine Lösung von Morphin in Aetzammoniak setzt in dem Maasse, als das überschüssige Ammoniak an der Luft (oder bei erhöhter Temperatur) abgedunstet wird, Morphium krystallinisch ab. Die Abscheidung ist oft nicht vollständig, weil gewisse fremde Stoffe Morphin in Lösung halten können. Auch die Lösungen in Kali- und Natronhydrat, in Baryt- und Kalkwasser geben einen Theil oder alles Alkaloid ab, wenn man sie Kohlensäure anziehen lässt oder Chlorammonium zusetzt. Den sauren und alkoholischen Lösungen entzieht frisch geglühte Knochenkohle das Morphium.

Unter den bei den Gruppenreagentien aufgeführten Reactionen des Morphiums ist besonders diejenige Husemann's gegen Schwefelsäure und Salpetersäure (Eisenchlorid) (§. 159. 16 g.), auch die gegen Salpetersäure allein[1]) zu beachten, namentlich aber die von Fröhde beschriebene Reaction. Erstere wird noch mit 0,00001 Grm., letztere mit 0,000005 Grm. beobachtet.[2]) Caffein, Strychnin und andere Beimengungen stören beide Proben nicht.[3]) Auch das Verhalten gegen Goldchlorid und gegen Jodlösung verdient Beachtung.

---

[1]) Die orange gewordene Lösung in Salpetersäure wird durch Schwefelammonium entfärbt, durch Zinnchlorür rothbraun gefärbt.

[2]) Mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon hat Nagelwoort die Reaction noch durch 0,000001 Grm. erhalten.

[3]) Favre und Hasselden haben vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass gewisse Bestandtheile der Gewürznelken und des Piments in ähnlicher Weise wie das Morphin durch Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure verändert werden, demnach die Zulässigkeit dieser Reactionen angezweifelt. Es gab mir das Anlass (vergl. Beitr. z. ger. Chem., p. 23) Gewürznelken dem Untersuchungsverfahren auf Alkaloide zu unterwerfen, wobei ich bemerkte, dass den sauren Auszügen durch Petroleumäther das flüchtige Oel, durch Benzin und

Von sonstigen Reactionen sind folgende zu nennen:

1. Eisenchlorid bringt in der neutralen Lösung des salzsauren oder des schwefelsauren Morphiums eine prachtvoll königsblaue Färbung hervor. Zum Zustandekommen der Reaction ist es nöthig, dass weder in der Alkaloidlösung noch in derjenigen des Reagens grösserer Ueberschuss freier Säure vorhanden, sowie, dass das Eisenchlorid in möglichst kleiner Quantität angewendet werde.[1]) Die Probe tritt nur dann befriedigend ein, wenn das Morphin sehr rein ist. Ueber 1 : 5000 darf nicht verdünnt werden. Gegenwart von Strychnin verringert die Empfindlichkeit.

2. Chlorwasser färbt Morphin gelblich, Ammoniak dann roth und später braun (Verdünnung höchstens 1 : 1000). In Mischungen von Chinin und Morphin wird zunächst schon die Gelbfärbung des letzteren mit Chlorwasser allein beobachtet. Nach Ammoniakzusatz wird die Flüssigkeit bei Vorwalten des Morphins braun, beträgt dies weniger wie 1 : 1000 grün (Flückiger).

3. Jodsäure und Ueberjodsäure werden durch Morphium zersetzt und Jod abgeschieden. Lezteres färbt die Flüssigkeit gelb (selbst bei Verdünnung mit 2000 Th. Wasser), geht beim Schütteln derselben mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in diese über, indem die neue Lösung selbst bei 1 : 10000 rothe Farbe annimmt, und färbt Stärkekleister blau[2]). Die gelbe Färbung der mit Jodsäure versetzten Morphiumlösung wird auf Zusatz von Ammoniak intensiver (Morphin 1 : 10000 gelöst, soll dann noch erkannt werden). Strychnin hindert diese Reaction nicht.

4. Salpetersaures Silberoxyd wird schon in der Kälte von einer Morphinlösung, höchstens bei 1 : 1000, reducirt. Auch rothes Blutlaugensalz wird allmählig reducirt.

5. Rhodankalium fällt aus den Lösungen des salzsauren und schwefel-

---

namentlich Amylalkohol aber Caryophyllin entzogen wurden, welches letztere allerdings gegen die oben erwähnten Reagentien sich wie Morphin verhält. Einer Verwechselung mit diesem ist indessen schon dadurch vorgebeugt, dass das Caryophyllin der sauren Lösung entzogen werden kann. Aehnlich ist es beim Piment. Auch hier wird aus der sauren wässrigen Auflösung an Benzin, Chloroform und Amylalkohol ein Stoff abgegeben, der die Husemann'sche Probe wie Morphin giebt. Von Schwefelsäure und Fröhde's Reagens wird derselbe braun und später kirschroth gelöst. Es sind also auch hier Mittel zur Unterscheidung vorhanden. Die ammoniakalischen Auszüge des Piments geben an Petroleumäther ausserdem ein dem Coniin (§. 260) ähnliches Alkaloid ab. Alle diese Umstände lassen sich verwerthen, wenn einmal Gewürznelken oder Piment nachgewiesen werden sollen.

[1]) Die zu diesem Versuche nöthige Eisenchloridlösung bereite man aus sublimirtem Eisenchlorid. Hat man auf einem Uhrgläschen einen Rückstand von Morphin, so befeuchte man denselben mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, lasse bei 40—50° wieder verdunsten und löse diesen Rückstand in Wasser, oder man löse das Alkaloid direct mit Hülfe von möglichst wenig sehr verdünnter Schwefelsäure.

[2]) Statt Jodsäure nimmt man in der Regel reines jodsaures Natron und Schwefelsäure.

sauren Morphiums weissen octaedrisch-krystallinischen Niederschlag, aber bei Verdünnung 1:100 noch nicht.

6. Erwärmt man Morphium mit einer Mischung aus 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser auf 150°, so entsteht Sulfomorphid, welches nach dem Erkalten durch Ammoniak freigemacht und durch Schütteln mit Chloroform, dem es rothe Farbe verleiht, sichtbar gemacht werden kann. Nadler giebt als Grenze der Empfindlichkeit 0,25 Milligr. an. Kodein reagirt ähnlich.

7. Der Niederschlag des Morphins mit Phosphormolybdänsäure wird nach Struve [1]) durch conc. Schwefelsäure sogleich blau, beim Erwärmen dunkelbraun. Derselbe giebt mit Jodsäure und Chloroform die Jodreaction. Kalilauge färbt ihn sogleich blau, dann braun und endlich dauernd orange. Aus der an der Luft eintrocknenden Flüssigkeit scheiden sich allmählig orange Tropfen aus. Dies Verhalten kann zur Untersuchung des Chinins auf Morphinbeimengungen dienen. Der Niederschlag des reinen Chinins wird durch Kali hellgelblich, nicht blau, gelöst unter Abscheidung weissen Chinins. Ein Herr Fr. Br. und Hager benutzten zur Unterscheidung des mit Morphin verunreinigten Chinins das ungleiche Verhalten beider Alkaloide gegen Kaliumeisencyanid. Morphin reducirt dasselbe und giebt deshalb in klaren Lösungen von Kaliumeisencyanid und Eisenchlorid [2]) blauen Niederschlag von Berlinerblau.

8. Eine andere Reaction beschreibt Siebold.[3]) Morphin, mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure erwärmt und dann reines Kaliumperchlorat zugefügt, geben tief braune Färbung, die noch bei 0,0001 Grm. beobachtet wird. Mit anderen Alkaloiden hat er die Reaction nicht erlangt.

9. Mischungen von Zucker und Morphin werden durch Schwefelsäure weinroth (bis $^1/_{100}$ Milligr. Morphin erkennbar), nach Weppen besonders wenn man noch eine geringe Menge von Bromwasser zusetzt.

Ueber die Empfindlichkeit der übrigen Alkaloidreagentien gegen Morphin habe ich folgendes ermittelt.

Je 0,2 CC. einer Lösung von Morphinsulfat 1:5000 geben mit:
Phosphormolybdänsäure erst allmählig schwache Trübung,
Kaliumwismuthjodid erkennbaren Niederschlag,
Goldchlorid schwache Trübung,
Jodjodkalium deutlichen Niederschlag,
Brombromkalium ebenso.

Je 0,2 CC. einer Lösung 1:1000 lieferten mit:
Phosphorwolframsäure deutliche Trübung,
Kaliumquecksilberjodid starken amorph bleibenden Niederschlag,
Kaliumkadmiumjodid innerhalb 2 Stunden krystallinisches Präcipitat,

---

1) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 12, p. 174 (1873).

2) 5 CC. gesättigter Lösung von Ferridcyankalium mit 20—25 CC. Wasser, 10—15 Tropfen Eisenchloridlösung und 5 Tropfen Salzsäure.

3) Pharmaceutical Journ. and Trans. Jahrg. 1873, Octob. 18, p. 309.

Gerbsäure schwache Trübung,
Silbernitrat nach 15 Minuten geringe Reduction.

In je 0,2 CC. einer Lösung 1:100 wurde durch:
Platinchlorid geringer Niederschlag,
Quecksilberchlorid krystallinisches Präcipitat,
Kaliumbichromat kaum eine Trübung,
Pikrinsäure starker Niederschlag erzeugt.

Bei letzterer Concentration bewirkten Rhodankalium und Kaliumeisencyanür noch keine Fällung.

Kauzmann konnte einige Male aus den Faeces von mit Morphin vergifteten Katzen ein Alkaloid abscheiden, welches gegen das Fröhde'sche Reagens wie Morphin wirkte, aber auch schon durch Schwefelsäure allein violett gefärbt wurde. Ebenso lässt sich aus frischem vor der Blüthe gesammelten herba Chelidonii schon durch Ausschütteln des sauren wässrigen Auszuges mit Chloroform, des alkalisch gemachten mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol oder Chloroform ein Alkaloid gewinnen, welches sich sowohl in Schwefelsäure allein, als in Fröhde'schem Reagens mit prachtvoll violettblauer Farbe löst. Dieses Alkaloid wird schon in grosser Verdünnung durch Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid, Platinchlorid, Jodlösung, Phosphormolybdänsäure gefällt; vom Chelidonin und Sanguinarin ist es wesentlich verschieden. (Chelidonin wird mit Zucker und Schwefelsäure violett.) Ob es etwa mit der von Walz in Eschholtzia gefundenen „bitteren Pflanzenbase“ identisch ist? — Dass man sich endlich auch vor Verwechselungen mit gewissen Glycosiden (Salicin, Populin, Syringin) zu hüten habe, wurde bereits früher besprochen.

§. **236.** Die Trennung des Morphiums von den früher abgehandelten Alkaloiden wird keine grosse Schwierigkeit machen, wenn man den (§. 161) empfohlenen Gang der Abscheidung befolgt. Man müsste durch Ausschütteln der sauren wässrigen Lösung mit Petroleumäther des Piperin, mit Benzin das Caffein, mit Amylalkohol das Theobromin fortschaffen können. Durch Behandlung der mit Ammoniak übersättigten wässrigen Flüssigkeit mit Petroleumäther und Benzin würde Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin, Veratrin ausgeschlossen, durch Behandlung mit Benzin Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin. Curarin und wenigstens ein Theil des Berberins würden nach Ausschütteln des Morphins aus alkalischer Lösung mittelst Amylalkohol in der wässrigen Flüssigkeit zurückbleiben. Sollte man einmal direkt nach der Erdmann-Uslar'schen Methode Morphin in Gemeinschaft mit Strychnin oder Atropin gewonnen haben, so könnte man die beiden letztgenannten aus dem trockenen Alkaloidrückstande durch Benzin oder Chloroform entfernen.

§. **237. Das Narkotin** bildet farblose Krystalle, meist gerade rhombische Säulen[1]). Es sinkt in Wasser unter, schmilzt bei 170° indem es 2—3% Wasser

[1]) Auch diese lassen sich aus dem in Organen aufgefundenen Narkotin durch Ammoniakfällung leicht herstellen.

abgiebt. Das geschmolzene Narkotin erstarrt bei 130° wiederum krystallinisch (langsam erkaltet). An der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt, nimmt es Purpurfarbe an, wird später braun und dann schwarz. Säurefreies löst sich in etwa 25000 Th. kalten Wasser (20° C.) und in 7000 Th. kochenden; durch Ammoniak präcipitirtes soll sich in 1500 Theilen Wasser von 20° und in 600 Theilen kochendem Wasser lösen. Die Lösung reagirt neutral. Es löst sich in 120 Theilen Weingeist von 96%, in 20—24 Theilen kochendem, in 126 Theilen kaltem und 48 Theilen kochendem Aether von 0,735 sp. Gew. Beim Erkalten letzterer Lösung scheidet sich ein Theil des Narkotins krystallinisch aus. Ein Theil Narkotin löst sich in 2,69 Theilen Chloroform, in 60 Theilen Essigäther; 100 Theile Amylalkohol lösen 0,325 Theile, 100 Theile Benzin 4,614 Theile. In Petroleumäther ist es jedenfalls so schwer löslich, dass dieser selbst aus alkalisch reagirender Flüssigkeit so gut wie Nichts davon aufnimmt. Die neutralen Lösungen des Narkotins drehen die Polarisationsebene nach links (siehe Hesse a. a. O.). Verdünnte Säuren, mit Ausnahme einer Essigsäure von der früher bezeichneten Concentration, lösen Narkotin ziemlich leicht, die dabei entstehenden Salze sind wenig beständig. Ammoniak, Alkalihydrate und Carbonate fällen das Narkotin aus der Lösung; der Niederschlag ist im Ueberschusse des Lösungsmittels sehr schwer löslich. Eine besondere Neigung zur Bildung von kohlensaurem Salz scheint nicht vorhanden zu sein, schon in der Kälte erfolgt Fällung durch saure kohlensaure Alkalien. Beim Schütteln saurer Lösung mit Chloroform geht das Narkotin in das letztbezeichnete Lösungsmittel spurweise über.

Zu den meist charakteristischen Reactionen, die das Narkotin giebt, gehört jedenfalls die von Husemann empfohlene durch Erwärmen mit Schwefelsäure. Sie tritt bei Anwendung von 0,2 CC. conc. Schwefelsäure mit 0,5 Milligr. recht deutlich und erkennbar auch noch mit 0,2 und 0,1 Milligr. ein. Noch besser ist es, dass Narkotin in verdünnter Schwefelsäure 1:5 zu lösen und diese Lösung langsam zu verdunsten. Selbst 0,1 Milligr. Alkaloid geben dann rothen Rückstand, der, erkaltet, mit einer Spur Salpetersäure deutlich violett wird. Erwärmt man stärker (ca. 200°), so färbt sich auch ohne Salpetersäure die Flüssigkeit tief violettroth. Der Umstand, dass solche Färbung nicht durch Erwärmen bei 90—100° zu erhalten ist, gestattet eine Unterscheidung des Narkotins vom Curarin. Lässt man mit conc. Schwefelsäure kalt stehen und mischt nach 1—2 Stunden wenig Salpetersäure hinzu, so erhält man von 0,5 Milligr. sehr deutlich rothe Färbung, die selbst bei 0,1 Milligr. noch erkennbar ist. Schwefelsäure und Brom liefern, in ähnlicher Weise angewendet, bei 0,1—0,5 Milligr. nur braune Streifungen. Lässt man mit möglichst reiner Schwefelsäure 24 Stunden kalt stehen, so giebt selbst 0,1 Milligr. noch röthliche Lösung, welche mit Salpetersäure nur wenig dunkler wird. Ob die röthliche Färbung dem Narkotin eigenthümlich, oder ob sie etwa einer Verunreinigung mit Laudanin zuzuschreiben, lasse ich dahingestellt.

Fröhde's Reagens löst bekanntlich grün. Nimmt man bei Bereitung des Reagens reichlicher molybdänsaures Natron, etwa auf 1 CC. Schwefelsäure 5 Centigr., so geht diese grüne Färbung bald in prachtvolles Kirschroth über, die bei 0,1 Milligr. noch sichtbar ist.

Die Reaction des Chlorwassers gegen Narkotin (grünliche Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in gelb übergeht) ist noch bei 0,5 Gramm erkennbar.

Sonstige Reactionen:

1. Natriumirridchlorid fällt aus der Lösung des salzsauren Narkotins ockergelben Niederschlag.

2. Rhodankalium fällt aus der Lösung des genannten Salzes (1:200) völlig amorphen Niederschlag (Unterschied von Morphin).

3. Gallussäure fällt nicht, Eisenchlorid färbt nicht blau, Jodsäure und Ueberjodsäure werden durch Narkotin nicht reducirt.

Ueber die Empfindlichkeit der sonstigen Alkaloidreagentien will ich hier folgendes bemerken:

Je 0,2 CC. einer schwefelsauren Lösung des Narkotins 1:8000 werden durch

Phosphorwolframsäure und Kaliumkadmiumjodid kaum erkennbar gefällt, durch

Kaliumquecksilberjodid und Bromkalium deutlich, durch

Jodjodkalium stark präcipirt.

In derselben Menge einer Lösung 1:4000 bewirkten

Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid deutliche Niederschläge,

Goldchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure geringe Trübung.

Bei 1:400 fällt Platinchlorid stark, Kaliumbichromat schwach.

Bei 1:200 geben Quecksilberchlorid geringe Trübungen und Ferrocyankalium auch diese nicht.

Narkotin ist, wie schon oben angedeutet, weit weniger giftig als Morphin. An sein angebliches Vorkommen im Aconitum Napellus will ich hier noch einmal erinnern (conf. p. 200).

§. 238. Das Narkotin wird am besten wie das Strychnin abgeschieden. Man kann aus 200 CC. Blut noch 0,2 Millim. wiedererhalten. Das in Gemeinschaft mit Strychnin, Brucin, Veratrin, Emetin isolirte Alkaloid kann von diesen mit Hülfe des verschiedenen Verhaltens gegen Petroleumäther, auch des verschiedenen Verhaltens der wässrigen Lösung gegen saure kohlensaure Alkalien getrennt werden und dieses letztere würde auch gestatten, vom Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin abzuscheiden.

Wäre Narkotin in Gemeinschaft mit Morphin nach der Erdmann-Uslar'schen Methode gewonnen, so könnte ersteres durch Aether oder Chloroform in Lösung gebracht werden.

§. 239. **Kodein** krystallisirt aus Aetherlösungen wasserfrei in farblosen Krystallen. Aus conc. Lösung seiner Salze wird es durch einige Basen in wasserhaltigen Krystallen abgeschieden. Letztere geben bei 100° 5,6 % Krystallwasser ab. Es schmilzt über 100° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. 1000 Theile Wasser lösen bei 15° C. 12,6 Theile, bei 100° 58,8 Theile. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, sie dreht die Polarisationsebene nach links. Weingeist

und Aether lösen, 100 Theile Amylalkohol nehmen 15,68 Theile, 100 Theile Benzin 9,6 Theile Kodein auf. Petroleumäther hat so geringe Neigung zu lösen, dass Kodein aus alkalisch reagirender wässriger Lösung in denselben nur spurweise übergeht. Chloroform entzieht das Alkaloid aus alkalisch reagirender wässriger Lösung sehr leicht, aus saurer nicht. Beim Verdunsten seiner Lösungen in Benzin, Amylalkohol, Chloroform hinterbleibt das Kodein schön krystallisirt. Verdünnte Säuren lösen ebenfalls und geben meist gut krystallisirbare Salze. Aus letzteren Lösungen fällt Ammoniak, namentlich im Ueberschusse angewendet, nicht, Kali nicht ganz vollständig, saure kohlensaure Alkalien fällen in der Kälte nicht.

Auch für das Kodein ist namentlich das schon früher besprochene Verhalten gegen Schwefelsäure, Erdmann'sches Reagens (die blaue Färbung, welche nach einiger Zeit — bei Anwendung von 0,5 Milligr. in 72 Stunden — eintritt) und Salpetersäure beachtenswerth. Wichtig ist auch das Verhalten gegen das Fröhde'sche Reagens, in dem es sich anfangs mit schmutzig grüner Farbe löst, um nach einiger Zeit schön indigoblau zu werden. Die Färbung ist reiner und tritt schneller ein, als wenn Schwefelsäure allein angewendet wäre. Sie ist mit 0,05 Milligr. noch schwach zu erkennen. (Verhalten gegen Kaliumzinkjodid vide §. 159. 6.)

Die Blaufärbung der Schwefelsäurelösungen des Kodeins stellt sich bei 0,1 Milligr. auf 0,5 CC. noch schwach innerhalb 24^h ein. Beim Erwärmen, das wie beim Aconitin ausgeführt wurde, fand sich bei denselben Mengenverhältnissen eine blassröthliche Färbung ein, die allmählig ins schmutziggraue überging. Die blaue Färbung trat mitunter recht schön beim Erwärmen einer Kodeinlösung in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) hervor; nicht selten aber konnte ich nur grünbraune Färbung beobachten. Hesse behauptet, dass sie von einem Eisengehalt der Säure abhänge. Jedenfalls färbt Eisenchlorid etwas erwärmte Lösung von Kodein in conc. Schwefelsäure violett. Vergl. ferner §. 235, 6.

Wird eine Lösung von Kodein in reiner Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure gemischt, so tritt bräunliche, allmählig graubraune Färbung ein, die in 12^h abblasst. Bei 0,1 Milligr. war sie deutlich, bei 0,05 und 0,01 Milligr. nur noch schwach erkennbar.

Vom Chlorwasser wird Kodein farblos gelöst; die Lösung wird mit Ammoniak schön rothbraun.

Ueber das Verhalten des Kodeins gegen Schwefelsäure und Zucker siehe §. 232.

Einleiten von Cyangas in alkoholische Lösung von Kodein veranlasst gelbe, dann braune Färbung, endlich einen krystallinischen Absatz (Bicyankodein). Es wäre hier also eine Reaction, welche entfernt an die des Atropins erinnert, die aber für uns ebensowenig wie die des Atropins besondern Werth besitzt.

Sonstige Reaction:

1. Jodsäure wird nicht reducirt (Unterschied von Morphium),
2. Eisenchlorid nicht gefärbt,
3. Zweifach Chloriridnatrium nicht gefällt (Unterschied von Narkotin).

4. Palladiumchlorür fällt gelben Niederschlag, der beim Kochen reducirt wird (bei 1:250 entsteht derselbe noch nicht).

5. In alkoholischer Lösung giebt gelbes Blutlaugensalz (wegen Schwerlöslichkeit vorsichtig anzuwenden) farblosen Niederschlag, der allmählig krystallinisch wird. Rothes Blutlaugensalz fällt das Kodein auch aus wässriger Lösung seiner Salze krystallinisch.

6. Rhodankalium fällt aus kalten Lösungen allmählig krystallinischen farblosen Niederschlag, der in der Wärme löslich ist und in der Kälte wieder erscheint.

Ueber die Empfindlichkeit der Gruppenreagentien kann ich folgendes sagen:

Phosphormolybdänsäure wirkt höchstens noch bei Verdünnungen 1:50000,

Kaliumwismuthjodid bei derselben Verdünnung noch deutlich, ebenso

Jodjodkalium. Eine verdünnte Jodlösung von der Farbe des Madeira färbt trockenes Kodein (bis 0,01 Milligr.) rothviolett.

Kaliumquecksilberjodid gab mit 0,1 Milligr., 1:5000, reichliche, mit 0,01 Milligr. 1:50000 sehr schwache Reaction.

Kaliumkadmiumjodid lieferte mit 1 Milligr., 1:500, deutlich weisses Präcipitat, das nach 2 Stunden krystallinisch wurde, mit 0,5 Milligr., 1:1000, wurde anfänglich kein Niederschlag erlangt.

Kaliumzinkjodid wirkt in sauren Lösungen 1:1000 noch nicht.

Ferrocyankalium auch bei 1:1000 schwach.

Goldchlorid bewirkte bei Lösungen 1:1000 noch keine Trübung.

Quecksilberchlorid und Kaliumbichromat gaben bei 1:500 keine und

Platinchlorid bei 1:250 (2 Milligr.) kaum eine Trübung.

Pikrinsäure wirkte bei derselben Concentration deutlich.

Gerbsäure fällt noch bei starker Verdünnung.

§. **240.** Das Kodein könnte besonders leicht einmal gemeinschaftlich mit Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin und Narkotin abgeschieden werden. Eine Trennung von dem letzteren könnte leicht mittelst Fällung durch überschüssiges Ammoniak geschehen. Bei Letzterer bleibt Kodein in Lösung, aus der es sich durch Benzin fortnehmen lässt. Ebenso kann Kodein vom Conchinin und Cinchonin isolirt werden. Einer Verwechselung mit Atropin und Hyoscyamin, auch mit Physostigmin, wäre durch die physiologischen Wirkungen dieser Alkaloide vorgebeugt, einer Verwechselung mit Aconitin durch die Reaction gegen Schwefelsäure. Vorschläge für eine etwaige Trennung von den letztgenannten 4 Alkaloiden wage ich nicht zu machen.

§. **241.** Thebain. Dieses Alkaloid hatte, nachdem mir Hesse's neueste Abhandlung über Opiumalkaloide zugegangen war, für mich besonderes Interesse. Wie Hesse beweist, ist das Thebain sehr geneigt, sich in Berührung mit verdünnten oder concentrirten Säuren zu zersetzen.

Bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure gehen aus dem Thebain nach Hesse zwei Verbindungen, das Thebenin und das Thebaicinsulfat hervor. Entsprechende Producte liefert verdünnte Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden. Die geschehene Zersetzung erkennt man bereits an der allmählig eintretenden Gelbfärbung der Solution. Die entstandenen Zersetzungsprodukte theilen nicht die Reaction des Thebains gegen Schwefelsäure. Es mussten die Fragen aufgeworfen werden, ob nicht 1) auch im Thierkörper das Thebain analoge Zersetzung schnell erfahren werde. 2) Ob bei der Verarbeitung von Objecten, etwa von Erbrochenem oder Mageninhalt, die in der That noch Thebain enthielten, nicht dieses Alkaloid umgewandelt und damit dem Nachweis entzogen würde. 3) Ob, falls das der Fall, Hoffnung vorhanden wäre, die Zersetzungsprodukte aufzufinden und darzuthun. Eine Antwort auf diese Fragen habe ich in den „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“ p. 147 gegeben. Sie lautet für 3 Nein und auch für 1 und 2 bedingungsweise Nein, insofern als zwar eine partielle Zersetzung im Körper wahrscheinlich ist, aber doch immer noch genügende Mengen des Thebains unzerlegt bleiben, so dass man sie in den schon früher genannten Organen nachweisen kann.

Das Thebain krystallisirt in weissen quadratischen Blättchen (aus Weingeist in blumenkohlartigen Krystallisationen). Es schmilzt bei 130° (150° Kane) und erstarrt wieder bei 110°. Wasser löst es nicht. In 10 Theilen kalten Weingeist ist es löslich, auch in Aether. 100 Theile Benzin lösen 5,27 Theile, 100 Theile Amylalkohol 1,67 Theile Thebain. Petroleumäther nimmt es weder aus saurer, noch alkalischer wässriger Lösung fort, Chloroform aus beiden schwer. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibt es amorph. Die Lösung des Thebains in Alkohol reagirt alkalisch. Verdünnte Säuren lösen leicht, aus den Lösungen wird es durch Ammoniak, Alkalihydrate, neutrale und saure kohlensaure Alkalien schon in der Kälte gefällt.

Die Empfindlichkeit der einzelnen Reagentien für Thebain geht aus Folgendem hervor:

Phosphormolybdänsäure fällt 0,1 Milligr. in Lösung 1:5000 noch deutlich, 0,5 Milligr., 1:10000, nur schwach, 0,01 Milligr., 1:50000, dürfte als äusserste Grenze der Empfindlichkeit gelten können.

Kaliumwismuthjodid und Kaliumquecksilberjodid verhalten sich ähnlich.

Kaliumkadmiumjodid und Gerbsäure wirken bei 0,05 Milligr. (1:10000) noch deutlich, bei 0,01 Milligr. (1:50000) nicht mehr.

Kaliumzinkjodid und Pikrinsäure fällen noch 1 Milligr. (1:500).

Jodjodkalium wirkt bei 0,05 Milligr. (1:10000) stark, bei 0,01 Milligr. (1:50000) deutlich.

Platinchlorid fällt 0,5 Milligr. (1:1000); 0,1 Milligr. (1:5000) nicht mehr.

Goldchlorid präcipitirt 0,1 Milligr. (1:5000); bei 0,05 Milligr. (1:10000) ist die äusserste Gränze der Reaction. Der anfänglich gelbe Nieder-

schlag wird bald braun. Quecksilberchlorid giebt selbst in Solutionen 1:250 keinen und Palladiumchlorür kaum einen Niederschlag.

Kaliumeisencyanür fällt 2 Milligr. (1:500), doch ist der Niederschlag im Ueberschusse von Thebainsulfat löslich.

Dass auch der saure Thebaintartrat erst in 150 Th. Wasser von 20° löslich ist, und dass sich dasselbe zur Unterscheidung und Trennung des Thebains von anderen Opiumalkaloiden eignet, hat Hesse mitgetheilt.

Die rothbraune Färbung, mit der sich Thebain in conc. Schwefelsäure löst, ist bei 0,05 Milligr. und 0,5 CC. Säure noch sichtbar. Eine Solution von 0,01 Milligr. in 0,5 CC. Säure ist nur gelblich tingirt. In Gemengen von Kodein und Thebain in Verhälnissen von 1:5 und 1:10 herrscht die Thebainreaction vor.

Der Schwefelsäure ähnlich verhält sich Fröhdes Reagens. Auch hier herrscht, wenn Gemenge von Thebain und Kodein vorliegen, selbst 1:5 und 1:10 die Reaction des Thebains vor.

Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält sich Thebain wie Kodein.

In einzelnen Fällen gelang es, Thebain in Krystallen zu gewinnen. Besondere Versuche mit alkoholischer Lösung ergaben, dass aus dieser durch freiwilliges Verdunsten an der Luft nach 0,01 Milligr. in mikroskopischen Krystallen: fettglänzende quadratische und büschelförmig vereinigte Nadeln erhalten werde.

§. 242. Papaverin. Die bereits erwähnten Untersuchungen Hesse's beweisen, dass man bisher dieses Alkaloid nicht rein zur Verfügung hatte, und dass die von mir und Anderen besprochene Schwefelsäurereaction des käuflichen Präparates nicht dem Papaverin, sondern einer Verunreinigung zukomme, über die sich Hesse nicht weiter ausspricht. Reines Papaverin wird von Schwefelsäure farblos gelöst, erst beim Erwärmen wird die Solution schwach und nach längerem Erhitzen dunkler violett. Es gelang mir, eine Portion Papaverin aufzutreiben, die in der That sich nach Hesse's Beschreibung verhielt; aber ich konnte mich auch überzeugen, dass noch diesen Augenblick Papaverin im Handel ist, welches mit conc. Schwefelsäure sofort blau oder blauviolett wird. Wir haben desshalb Versuche mit beiden Sorten des Alkaloides angestellt, von denen ich einzelne hier des Vergleiches halber neben einander vorführen will.

Wässrige Lösungen von je 5 Milligr. beider Alkaloide in je 5 CC. Alkohol und 25 CC. Wasser zeigten nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure folgendes Verhalten:

reines Alkaloid:	mit Schwefelsäure sich bläuendes Alkaloid:
Petroleumäther entzog nichts,	entzog nichts.
Benzin wie Petroleumäther,	nahm Spuren eines Stoffes auf, den Schwefelsäure braun löste und den Jod fällte.
Amylalkohol entzog etwas Alkaloid,	wie Benzin.
Chloroform entzog reichlich,	nahm reichlich Alkaloid auf, das mit Schwefelsäure blau wurde.

Die ammoniakalische Lösung gab vom reinen Alkaloid an:	vom mit Schwefelsäure sich bläuenden Alkaloid:
Petroleumäther nichts ab,	Spuren.
Benzin entzog Spuren, Amylalkohol nahm das Alkaloid leicht auf Chloroform noch leichter,	entzogen das sich blaufärbende Alkaloid reichlich.

Wenn es sich hier um eine verunreinigende Beimengung handelt, so ist beachtenswerth, dass sie dem Papaverin sehr fest anzuhängen scheint und nur in Gesellschaft mit diesem in das Benzin, den Amylalkohol und das Chloroform überwandert.

Auch die wichtigeren Reactionen der beiden Präparate will ich hier nebeneinander stellen:

reines Alkaloid:	unreines Alkaloid:
Phosphormolybdänsäure giebt noch bei 0,05 Milligr. (1 : 1000) Trübung,	ebenso, selbst bei 0,01 Milligr. (1:50000) noch geringe Trübung.
Kaliumwismuthjodid wirkt bei 0,05 Milligr. (1 : 10000) nur schwach,	wirkt bei 0,01 Milligr. (1 : 50000) nur schwach.
Kaliumkadmiumjodid wirkt bei 0,5 Milligr. (1 : 1000) noch deutlich,	ebenso, der Niederschlag wird bald krystallinisch.
Kaliumquecksilberjodid wie das vorige,	ebenso.
Jodjodkalium giebt mit 0,01 Milligr. (1 : 50000) noch starke Fällung,	ebenso.
Jodwasser färbt beim Benetzen noch 0,01 Milligr. dunkel-, dann vorübergehend ziegelroth und endlich wieder dunkelroth.	ebenso.
Goldchlorid wirkt bei 0,1 Milligr. (1:5000) noch deutlich,	ebenso.
Gerbsäure fällt noch 0,1 Miligr. (1:5000),	ebenso.
Platinchlorid fällt 1 Milligr. (1 : 500) nicht mehr,	fällt noch 0,5 Milligr. (1 : 1000).
Quecksilberchlorid	fällt 1 Milligr. (1 : 500) nicht mehr.
Kaliumzinkjodid	liefert bei 0,05 Milligr. (1 : 10000) noch Präcipitat.
Kaliumeisencyanür	fällt 0,5 Milligr. (1 : 1000) schwach.
Pikrinsäure	fällt 1 Milligr. (1 : 500) amorph.
Kaliumbichromat	fällt 0,5 Milligr. reichlich. Der Niederschlag wurde in 24^{h} krystallinisch. Das Chromat wurde, mit Schwefelsäure übergossen, sogleich braun (Unterschied von Strychnin).
Schwefelsäure färbt sich mit 0,5 Milligr. beim Erwärmen ausgesprochen blau, mit 0,01 Milligr. nicht mehr,	färbt sich mit 0,1 Milligr. sogleich in der Kälte blau, mit 0,05 nicht mehr. Die Blaufärbung ersterer Portion ist nach 24^{h} schon verschwunden.
Schwefelsäurebihydrat löst 2 Milligr. farblos, färbt sich dann aber beim Erwärmen schön blauviolett, dasselbe geschieht auch mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5).	
Fröhde's Reagens löst 0,5 und 0,1 Milligr. sofort grün, beim Erwärmen tritt	verhält sich wie reine Schwefelsäure.

schnell blaue, dann violette, endlich prachtvoll kirschrothe Färbung ein. Dasselbe geschieht bei längerem Stehen mit dem Reagens. Bei 0,05 und 0,01 Milligr. ist die Reaction schwach.

Schwefelsäure und Salpetersäure färbt selbst 0,01 Milligr. noch.

Mit Chlorwasser trüben sich beide Papaverinsorten, werden grünlich und dann nach Ammoniakzusatz tiefrothbraun, nach längerer Zeit fast schwarzbraun.

In Gemengen von Kodein und dem reinen und unreinen Papaverin herrscht, falls diese im Verhältniss von 1:1, 1:5 oder 1:10 gemischt sind, gegen Fröhde's Reagens die Papaverinreaction vor, bei der höchstens das Blau etwas später eintritt. In Gemischen des Kodeins mit reinem Papaverin 5:1 und 10:1 prävalirt das Kodein, während in gleich starken Mischungen mit unreinem dieses trotz seiner geringen Menge noch die sofortige Blaufärbung mit Schwefelsäure bedingt. Mischt man Thebain und reines Papaverin 1:1—1:10, so herrscht im Verhalten gegen Schwefelsäure die Papaverinreaction vor; in Gemischen 5:1 und 10:1 die Thebainreaction. Beim unreinen Papaverin ist in der Thebainmischung 1:10, 1:5, 1:1 die Schwefelsäurereaction letzteren Alkaloides vorherrschend, während sich bei 1 Thebain und 5 Papaverin beide etwa das Gleichgewicht halten und bei 1:10 die Papaverinreaction vorherrscht. Gegen Gemische des reinen und unreinen Papaverins 1:1—1:10 wirkt Fröhde's Reagens wie gegen reines Alkaloid, während selbst in Gemischen von 10:1 und 5:1 die Schwefelsäurefärbung des unreinen Papaverins erkannt wird.

Dass das reine Papaverin ein schwerlösliches saures Oxalat giebt, welches bei 10° 388 Th. Wasser zur Lösung bedarf und zur Trennung von Narkotin benutzt werden kann, ebenso dass sein saures Tartrat leichtlöslich ist, entnehme ich aus Hesse's Arbeit.

Ueberlässt man 0,5 Milligr. des reinen Alkaloides in Weingeistlösung der freiwilligen Verdunstung, so hinterbleibt es theilweise amorph, theilweise in rhombischen Tafeln. Das unreine Präparat erkennt man noch in der Quantität von 0,01 Milligr. als haarförmige Nadeln.

Papaverin ist in Wasser fast unlöslich, auch seine Salze sind meist schwer löslich. Kalter Weingeist und Aether lösen ziemlich schwierig, kochender Weingeist so viel, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt, Benzin löst ziemlich schwer; 100 Theile Amylalkohol nehmen 1,30 Theile Papaverin auf. Petroleumäther löst es in der Wärme und scheidet es beim Erkalten der Lösung krystallinisch ab. Chloroform entzieht das Papaverin schon der sauren wässrigen Lösung allmählig. Auch aus alkalischer Lösung geht es in Chloroform über, aber nicht schneller als aus saurer. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibt es krystallinisch. Es bläuet Lackmus und hat grosse Neigung, Ammoniak zurück zu halten. Durch Ammoniak, Kali, neutrales und saures kohlensaures Natron wird es aus seinen Lösungen gefällt.

Will man direkt auf Papaverin untersuchen, so reinigt man am Besten die sauren wässrigen Auszüge mit Benzin und schüttelt dann aus ammoniakalischer Solution mit Chloroform aus. Besonders wichtig sind dann die Reactionen mit Fröhde's Reagens und warmer Schwefelsäure. Aus Mischungen von 100 CC. Harn oder Milch mit 0,5 Milligr. Papaverin waren so noch nachweisbare Alkaloidmengen wieder zu gewinnen.

Beim unreinen Papaverin kann man auch das für Strychnin benutzte Abscheidungsverfahren brauchen.

§. **243.** Das Thebain könnte vom Conchinin und Cinchonin mit Hülfe seiner weit grösseren Löslichkeit in Benzin von gewöhnlicher Temperatur getrennt werden. Um vom Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin und Kodein zu trennen, kann man von dem verschiedenartigen Verhalten der wässrigen Lösungen gegen saure kohlensaure Alkalien Gebrauch machen. Thebain müsste schon in der Kälte gefällt werden. Ausschütteln aus saurer Lösung kann zur Trennung vom Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin, Chinchonin benutzt werden. Dies Verhalten könnte besonders auch noch zu einer Verwechselung mit Theobromin Anlass geben, aus Mischungen mit demselben kann das Thebain aber durch Benzin ausgezogen werden.

Wären Narkotin, Kodein und Thebain neben einander in Untersuchungsobjecten, so würden sie gemeinschaftlich durch Benzin der alkalischen Wasserlösung entzogen werden, während Morphin für den Amylalkohol übrig bleibt. Nach Verdunstung des Benzins und dem Wiederlösen in saurem Wasser würde das Thebain mit dem Narkotin gemeinschaftlich durch Ammoniak gefällt werden, während Kodein durch Ausschütteln mit Benzin im Filtrate dargethan werden könnte. Eine Trennung von Narkotin und Thebain könnte, falls grössere Mengen zur Verfügung ständen, mit Hülfe von überschüssiger Weinsäure versucht werden. Bei kleineren Quantitäten wird sie nicht zum Ziele führen. In solchen Gemischen kann das Thebain leicht qualitiv durch seine Schwefelsäurereaction constatirt werden; es macht aber auch keine Schwierigkeiten, das Narkotin an seinen Reactionen mit verdünnter Schwefelsäure und Fröhde's Reagens zu entdecken. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ist die Beimengung des Narkotins zum Thebain deutlich zu erkennen. Reines Thebain wird bei der Reaction nur vorübergehend röthlich, dann gelb, braun, violett, grün und schwarz. Die schön violettrothe Färbung des Narkotins wird in Gemischen durch das Thebain nicht verdeckt, falls auf Thebain $^1/_2$ Narkotin vorhanden, ebenso auch bei Einwirkung von Fröhde's Reagens. Ich versuchte, ob man hier nicht von der Chlorwasserprobe des Narkotins Nutzen ziehen könne, indessen ohne befriedigenden Erfolg. Vergl. übrigens §. 234.

Vergleicht man die Reactionen des reinen Papaverins mit denen des Kodeins, so ist eine Aehnlichkeit nicht zu verkennen; indessen treten doch die Farbenwandlungen mit Schwefelsäure und Fröhde's Reagens bei diesem langsamer und minder elegant ein und kommt es namentlich beim

Behandeln von Kodein mit Fröhde's Reagens nicht schliesslich zu rother Färbung. Ein wesentlicher Unterschied darf wohl im Verhalten der ammoniakalischen Lösung gegen Benzin erblickt werden. Letzteres entzieht das Kodein leicht, das Papaverin sehr schwer. Mich hat das gewundert, da Hesse das Papaverin in Benzin leicht löslich nennt. Allerdings ist es noch ein Unterschied, ob ein Stoff in fester Form mit einem Lösungsmittel in Berührung kommt, oder ob er in wässriger Solution ihm dargeboten wird. In letzterem Falle wird auch noch von begleitenden Stoffen die Verwandtschaft zu den in Conflict befindlichen Lösungsmitteln beherrscht sein.

Das Lanthopin Hesse's und andere Alkaloide lassen sich aus mit Kali versetzter Lösung durch Chloroform z. B. nicht ausschütteln, wohl aber aus ammoniakalischer. Man könnte immerhin versuchen, durch successives Ausschütteln mit Benzin das Kodein, dann mit Chloroform das Papaverin aufzusuchen.

Aus einer ammoniakalischen Lösung von je 0,01 Gramm Kodein und Papaverin wurde in der That durch Benzin ein dem Kodein ähnlich reagirendes Alkaloid gewonnen, während später Chloroform das Papaverin in Lösung führte, das sich auch durch die Chlorwasser-Ammoniakprobe darthun liess.

§. 244. **Narcein** bildet meist lange, seidenglänzende Krystallnadeln, die Krystallwasser enthalten. Es schmilzt bei 145,2^{0} und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ein Theil löst sich bei 13^{0} in 1285 Theilen Wasser, leicht in kochendem. Aus der kochend bereiteten Lösung krystallisirt es beim Erkalten derselben. Es löst sich ferner bei 13^{0} in 945 Theilen Weingeist von 80$^{0}/_{0}$ Tr., viel leichter in kochendem, nicht in Aether, und es geht, wie oben gesagt, aus der wässrigen Lösung nicht in Benzin oder Petroleumäther über. Amylalkohol und Chloroform entziehen schon der sauern wässrigen Lösung. Narcein dreht die Polarisationsebene nach links.

Das Narcein haben wir leicht nachweisen können, indem wir sowohl die saure, wie ammoniakalische wässrige Lösung mit Chloroform ausschüttelten. Es fand sich häufig schon im Rückstande der sauren Solution. Man erhält aus Mischungen von 1 Milligr. und 0,5 Milligr. mit 100 CC. Blut, Milch oder Harn befriedigende Resultate.

Erwärmt man Narcein, bis sich ammoniakalische Dämpfe entwickeln, so giebt der Rückstand an Wasser eine Substanz ab, welche mit Eisenchlorid schön blau wird.

Die Empfindlichkeit der Reactionen des Narceins ist aus Folgendem zu ersehen:

Phosphormolybdänsäure trübt eine Lösung von 0,05 Milligr. (1:10000) deutlich. Aeusserste Grenze der Reaction bei 1:50000.

Kaliumquecksilberjodid giebt bei 0,05 Milligr. (1 : 10000) nur noch schwache Reaction. Das Krystallinischwerden des Niederschlages konnte selbst bei 0,1 Milligr. nicht mehr bemerkt werden.

Kaliumwismuthjodid fällt 0,01 Milligr. (1 : 50000) nur schwach.

Kaliumkadmiumjodid fällte 0,5 Milligr. (1 : 1000). Doch war auch hier Eintritt späterer Krystallinität nicht zu erkennen.

Kaliumzinkjodid wirkt bei 0,5 Milligr. (1 : 1000) noch stark, bei 0,1 Milligr. (1 : 5000) nur schwach. Die Blaufärbung des Niederschlages trat bald deutlich hervor. Ich stimme darin vollkommen mit Stein[1]) überein, dass es sich hier um secundäre Zersetzung des Niederschlages und um Wirkung des freigewordenen Jods handelt. Auch Winkler[2]) und Pelletier[3]) hatten ja schon längst dargethan, dass geringe Mengen freien Jods Narcein blau färben. Gerade deshalb und weil ich mich möglichst von theoretischen Erörterungen fern halten musste, bin ich früher nicht weiter auf die Sache eingegangen. Dass ich die Auffassung sogleich, nachdem ich auf die Reactionen aufmerksam geworden, gehabt und ausgesprochen habe, werden sich die damaligen Zuhörer meiner Vorlesung über gerichtliche Chemie noch erinnern.

Die Blaufärbung mit Jodwasser kann noch mit 0,01 Milligr. deutlich erlangt werden, wenn man das auf dem Uhrgläschen ausgetrocknete Alkaloid mit dem Reagens bestreicht.

Setzt man zu einer schwefelsauren oder rein wässrigen Lösung des Narceins concentrirtere Jodlösung, so gewinnt man bekanntlich auch bei diesem Alkaloide braunen Niederschlag. 0,01 Milligr. (1 : 50000) gaben ihn noch erkennbar. Bei 0,05 Milligr. (1 : 10000) konnte man die spätere Umlagerung zu krystallinischem Jodnarcein noch darthun.

Goldchlorid wirkte noch bei 0,1 Milligr. (1 : 5000),

Quecksilberchlorid und Palladiumchlorür bei 0,5 Milligr. (1 : 100) nicht mehr.

Platinchlorid Gerbsäure Kaliumbichromat	fällen 1 Milligr. (1 : 500) noch nicht,
Kaliumeisencyanür Rhodankalium	auch 2 Milligr. (1 : 250) nicht.

Conc. Schwefelsäure löste 0,1 Milligr. zu graubrauner Solution, die nach 24^h blutroth geworden war. Bei 0,01 Milligr. war die Reaction schwach aber erkennbar. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verhält sich Narcein wie Narcotin. Fröhde's Reagens löst grünbraun, dann grün und später tritt die blutrothe Färbung wie bei der Schwefelsäure ein. Erwärmt man mit Fr., so beobachtet man kirschrothe Färbung schon nach einigen Minuten. Hat man etwas grössere Mengen von Narcein, so sieht man allmählig mit Fröhde's Reagens — namentlich wenn dieses reichlicher molybdänsaures Natron enthält (auf 1 CC. 2—3 Ctgr.) — eine grünbraune, dann grüne, rothe und endlich rein blau werdende Solution entstehen. Dasselbe findet in Gemischen des Narceins

---

1) Journ. f. pr. Chem. Bd. 106, p. 310.

2) Buchner's Rep. f. Pharm. Bd. 59, p. 1.

3) Annal. de Chim. et de Phys. Th. 50, p. 252 u. 262.

und Morphins statt, die im ersten Augenblicke ganz deutlich die Morphinreaction darbieten. Merkwürdig ist, dass ich in Gemischen von Narcein und Morphin die Blaufärbung durch Jodwasser nicht, oder doch (beim Ueberwiegen des Narceins) nicht sehr deutlich erhalten konnte. Die Ursache hiervon vermuthete ich anfangs darin, dass solche Gemenge, wenn sie aus Thierorganen durch Chloroform ausgeschüttelt waren, meist amorph sich vorfanden. Ich glaubte, dass das Narcein krystallinisch vorliegen müsse, um die Reaction zu geben. Doch muss es wohl noch eine andere Ursache geben. Als ich dergleichen Gemische von Narcein und Morphin in saurem Wasser löste und mit Kaliumzinkjodid fällte, konnte ich an dem (nicht krystallinisch werdenden) Niederschlage gleichfalls keine Blaufärbung wahrnehmen.

Chlorwasser und dann Ammoniak bewirken beim Narcein tiefblutrothe Färbung.

In Gemischen von Kodein mit Narcein bis 1 : 10 herrscht bei Anwendung von Fröhde's Reagens die Reaction des letzteren vor, dagegen noch in Gemengen 10 : 1 die Narcein-Jodwasserreaction. Thebain und Narcein bis 1 : 10 gemischt, geben die Schwefelsäurereaction des ersteren, aber selbst 10 : 1 die Jodwasserreaction des letzteren. Narcein und reines Papaverin 1 : 1 bis 10 : 1 verhalten sich gegen Fröhde's Reagens wie Papaverin, aber noch 1 : 10 gegen Jodwasser wie Narcein. In Mischungen des Narceins mit unreinem Papaverin 1 : 1 bis 10 : 1 wirkte Schwefelsäure wie gegen Narcein, während ihr Verhalten gegen Jodwasser wie bei Gemengen des Narceins mit reinem Papaverin beobachtet wurde.

§. 245. Wir haben für das Narcein noch auf die Frage einzugehen, wie dasselbe vom Berberin und Curarin getrennt werden könne. Eine solche Trennung könnte allenfalls mit Hülfe der Fällbarkeit dieser beiden letztgenannten Alkaloide durch Quecksilberchlorid versucht werden. In verdünnten Lösungen von Narcein bringt dieses Reagens keinen Niederschlag hervor. Die qualitative Unterscheidung dieser 3 Alkaloide bietet keine Schwierigkeiten, da für Berberin seine Farbe, für Curarin die Reaction gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali charakteristisch sind.

Ich habe mich bemüht, aus Gemengen kleiner Quantitäten Narkotins (0,025 Gramm), Kodeins (0,025 Gramm), Narceins (0,025 Gramm) und Morphins (0,0187 Gramm) nach successivem Ausschütteln die Reactionen der einzelnen Alkaloide zu gewinnen. Die ammoniakalische, wässrige Lösung wurde zuerst mit Benzin behandelt (Rückstand der Ausschüttelung 0,0382 Gramm) und Trennung des Narkotins und Kodeins, wie früher beschrieben, ausgeführt. Die dann folgenden Amylalkoholausschüttelungen lieferten 0,0301 Gramm Rückstand, der durch Jodwasser nicht blau wurde, mit Fröhde's Reagens anfangs schöne Morphin-, aber später auch Narceinreaction ergab. Dann folgten 2 Chloroformausschüttelungen. In dem Rückstande beider trat gleichfalls mit Fröhde's Reagens noch Morphinreaction ein, aber später sehr schön die des Narceins. Nur der

Rückstand der zweiten Chloroformausschüttelung wurde mit Jodwasser bläulich.

Bei einem andern Versuche, bei dem ich 0,025 Gramm Morphin und 0,025 Gramm Narcein in alkalischer Wasserlösung zuerst zweimal mit Chloroform und dann mit Amylalkohol ausschüttelte, hatte das Wasser 0,008 Gramm aufgenommen, die aber auch schon neben Reactionen des Narceins die des Morphins zeigten. Die grössere Menge des letzteren, allerdings in Gemeinschaft mit Narcein, war erst in den Amylalkohol übergewandert.

§. 246. Schliesslich muss ich hier noch darauf hinweisen, dass es Hesse gelungen ist, in allen Theilen der Papaver Rhoeas L. ein Alkaloid aufzufinden, welches er Rhoeadin nennt und dessen Vorhandensein er auch im Papaver somniferum L., namentlich in den unreifen Früchten desselben und im Opium dargethan hat. Er vermuthete, dass dieses Rhoeadin einen Bestandtheil der von Merk Porphyroxin genannten Substanz ausmache. Es ist charakterisirt durch sein Verhalten gegen Mineralsäuren. Beim Erwärmen mit selbst verdünnter wässriger Lösungen dieser Säuren wird Rhoeadin gespalten und man erhält eine intensiv blutrothe Färbung, die noch bis zu $^1/_{800000}$ Verdünnung sichtbar bleibt (conf. p. 209).

Rhoeadin ist in Aether, Benzin, Chloroform, Alkohol fast unlöslich, ebenso in Wasser; verdünnte Essigsäure löst und zersetzt es. Die Lösung, mit Ammoniak übersättigt, mit Aether geschüttelt, giebt das Rhoeadin an diesen ab. (Das Alkaloid scheint im amorphen Zustande also leichter löslich in Aether zu sein. Unterschied von Veratrin siehe §. 222). Jodkalium-Jodquecksilber, Platinchlorid und Goldchlorid präcipitiren es[1]).

§. 247. Will man den Beweis liefern, dass eine Vergiftung gerade durch Opium geschehen sei, so suche man noch die Mekonsäure und das Mekonin zu isoliren. (Vergl. §. 593.) Eine Lösung von Meconin, welche ich untersuchte, gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure an Petroleumäther etwas ab, welches aber erst bei Anwendung grösserer Quantitäten durch Schwefelsäure nach Art des Meconins verändert wurde. Ich vermuthe, dass es sich hier um ein Gemenge irgend einer Verunreinigung des Meconins mit Spuren dieses letzteren handelte. Benzin entnahm der sauren Wasserlösung reichlich Meconin, welches es in farblosen Krystallen hinterliess. Diese lösen sich in kalter conc. Schwefelsäure grünlich, welche Färbung innerhalb 24—48^h in ziemlich reines Roth übergeht. Erwärmt man die grünliche oder nach dem Aufbewahren rothe Schwefelsäurelösung vorsichtig, so wird sie schön smaragdgrün, dann blau, violett und endlich wieder roth. Auch Chloroform und Amylalkohol entziehen der sauren Lösung das Mekonin; doch rathe ich, wenn man gute Reactionen haben will, Benzin zum Ausschütteln der sauren Wasserlösung zu benutzen, da dieses am reinsten abscheiden lässt.

---

1) Cfr. Annal. d. Ch. und Ph. 140, p. 145, auch Suppl. 4, p. 50 und die späteren Arbeiten Hesse's.

Ich würde also, um das Gesagte nochmals kurz zu recapituliren, wenn ich jetzt eine Opiumvergiftung constatiren sollte:

1) die gehörig vorbereitete saure wässrige Flüssigkeit zweimal mit Benzin ausschütteln, um im Verdunstungsrückstande dieser Ausschüttelungen auf Mekonin zu untersuchen;

2) dieselbe einmal mit Amylalkohol behandeln und im Rückstande des mit wenig Wasser gewaschenen Amylalkoholauszuges auf Mekonsäure prüfen;

3) die saure wässrige Flüssigkeit, um den Rest des Amylalkohols zu beseitigen, mit Petroleumäther schütteln;

4) die ammoniakalisch gemachte wässrige Flüssigkeit mit Benzin 2—3 mal behandeln, um in dieser Ausschüttelung auf Kodein und Narkotin eventuell auf Thebain zu untersuchen;

5) sie mit Chloroform behandeln, um auf Narcein und Morphin zu reagiren;

6) mit Amylalkohol aus ihr den Rest des Morphins und Narceins fortnehmen. Ich habe (vergl. „Beitr. zur gerichtl. Chemie" p. 167) in dieser Art das Opiumextract und die verschiedenen Opiumtincturen untersucht und dabei die Reactionen des Meconins, Narceins, Kodeins, Narkotins, Thebains und Morphins erlangt. Aus der Tinctura opii benzoica lieferte mir die saure Ausschüttelung mit Petroleumäther auch den Camphor und das Anisöl. Im Aqua opii liess sich ein wie Morphin reagirendes Alkaloid nachweisen.

§. 248. Vergiftungen mit Mohnköpfen, namentlich mit einer Abkochung derselben, gehören nicht zu den Seltenheiten[1]). Den Morphingehalt der Mohnköpfe, der kurz vor der Samenreife am bedeutendsten, der aber in verschiedenen Sorten zu wechseln, in einzelnen sehr gering zu sein scheint, hat Winkler[2]) dargethan. Ausserdem hat Letzterer einen Gehalt an Narkotin, Kodein und Narcein beobachtet und Hesse, wie gesagt, Rhoeadin darin nachgewiesen. Ich habe verschiedene Arten von Mohnköpfen, wie sie hier in Apotheken vorkommen, nach der in §. 161 besprochenen Methode untersucht und stets auch die Reactionen des Thebains und Kodeins, meistens auch des Narceins erhalten. Als ich zwei Sorten Mohnkapseln nur mit Wasser extrahirte, also Bedingungen, wie sie bei Darstellung eines Mohnaufgusses eingehalten werden, erfüllte, wurden gleiche Resultate gewonnen, nur war der Gehalt an Morphin in diesen Auszügen gering[3]).

---

[1]) Vergl. z. B. Winkler und Buchner im N. Rep. f. Pharm. Bd. 16, p. 35 und 38.

[2]) Buchner's Rep. 2. Reihe. Bd. 9, p. 1. Vergl. ferner ibid. 1. Reihe. Bd. 39, u. 2. Reihe. Bd. 1, 3 und 7; ferner Meurin N. Rep. f. Pharm., Bd. 2, p. 462.

[3]) Ich möchte hier noch ein Paar Worte über zwei andere Substanzen einschieben, die ebenfalls als Betäubungsmittel benutzt werden, ich meine das Lactucarium (den eingetrockneten Milchsaft der Lactuca virosa und sativa L.) und den indischen Hanf mit den aus ihm angefertigten Präparaten (Haschisch,

§. **249.** Für die quantitative Bestimmung des Morphins kann ebenfalls die Mayer'sche Methode in Anwendung kommen, jedoch gelten für die Ausführung, was Concentration der Lösungen anbetrifft, die bereits beim Atropin beschriebenen Vorsichtsmassregeln. Den Wirkungswerth eines CC. der Mayer'schen Lösung fand Kubly = 0,01886 Grm. trocknen Mor-

---

Gunjah etc.). Die Untersuchungen über die wirksamen Stoffe dieser Substanzen scheinen mir noch nicht abgeschlossen zu sein und ich will hier auch nur die Frage ins Auge fassen, ob bei einer gerichtlichen Untersuchung sie zu Verwechselungen mit Alkaloiden überhaupt und speciell mit Opiumalkaloiden verleiten können. Herr G. P. Masing hat auf meine Veranlassung übernommen Herba Lactucae virosae und gutes Lactucarium, Herba cannabis indicae und ein in Alexandria gekauftes Haschisch in der in §. 161 beschriebenen Weise zu untersuchen; er konnte aus den sauren Auszügen mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform aus keiner der 4 Substanzen etwas Alkaloidisches gewinnen. Cannabis indica und Haschisch gaben nur aus der alkalischen Lösung an Amylalkohol geringe Spuren einer Substanz ab, die aus wässriger Lösung durch Kaliumwismuthjodid gefällt und von Fröhde'schem Reagens sehr vorübergehend violettroth gefärbt wurde. Mit Morphin wird diese Substanz kaum verwechselt werden können, da sie die übrigen Reactionen (Husemann's) nicht giebt. Herba Lactucae gab ebenfalls nur aus alkalischer Lösung und nur an Amylalkohol etwas ab, welches durch Kaliumwismuthjodid fällbar war, aber durch Fröhde's Reagens nicht gefärbt wurde. Aus dem Lactucariumauszuge war auch, nachdem er alkalisch gemacht war, durch die 4 Flüssigkeiten nichts Verdächtiges auszuschütteln.

Endlich noch einige Bemerkungen über das als Brechmittel angewendete Apomorphin. Indem ich in Betreff der Wirkungen derselben auf die Arbeiten von Siebert („Unters. über d. phys. Wirk. des Apomorphins“, Diss. Dorpat 1871) u. Quehl („Ueber d. phys. Wirk. d. Apomorphins“, Diss. Halle 1872) verweise, gehe ich hier nur auf diejenigen Thatsachen ein, welche beim Nachweis des Apomorphins in Köpertheilen verwerthet werden können. Apomorphin kann aus schwefelsaurer Lösung durch Petroleumäther, Benzin, Chloroform nicht, oder doch durch letzteres nur spurweise ausgeschüttelt werden. Macht man die wässrige Lösung ammoniakalisch, so wird sie unter Trübung schmutzig violett. Beim Ausschütteln wird dann an Petroleumäther geringe Menge des Zersetzungsproduktes zu röthlicher, an Benzin und Chloroform mehr zu schön himbeerrother Lösung abgegeben.

Dass übrigens das Apomorphin sehr unbeständig ist, ist bekannt. Seine ursprünglich farblosen Lösungen nehmen nach kurzer Zeit eine grüne Farbe an. Wirksam sollen nach Quehl solche grüne Solutionen noch sein. In Apomorphinlösungen rufen nach Quehl Jodjodkalium blutrothe, Zinnchlorür, Zinnacetat, Rhodankalium weisse, Pikrinsäure gelbe Niederschläge hervor, welche sich sämmtlich in der Wärme wieder lösen. Goldchlorid giebt purpurrothen, Gerbsäure gelbgrünlichen, Ferrocyankalium rothgelben, in der Hitze lauchgrünen, Ferridcyankalium weissen, bald violettschwarz werdenden Niederschlag. Die letzteren sind sämmtlich in der Wärme nicht löslich. Ausserdem wissen wir durch Matthiesen und Wright, dass Apomorphin durch Eisenchlorid dunkel amethystfarben, durch Salpetersäure blutroth, durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat braun gefärbt wird, dass es durch Alkalilaugen und Kalkwasser etc. anfangs farblos gefällt wird, sich aber in Berührung mit denselben grünt oder schwärzt und dass Kaliumbichromat es orangegelb, Jodkalium weiss, später grünwerdend, Platinchlorid gelb und Quecksilberchlorid weiss fällen z. Th. aus sehr verdünnten Lösungen.

phins (Mayer giebt 0,02 Grm. an). Kurz bevor das Ende der Reaction erreicht ist, bringt jeder in die Flüssigkeit gelangende Tropfen der Quecksilberlösung einen gallertartig zusammenballenden Niederschlag hervor, welcher sich fest an die Wandungen des Gefässes anlegt. Sobald die Sättigung vollendet ist, lässt der nächste in die Flüssigkeit fallende Tropfen diese Erscheinung nicht mehr erkennen. Sollten Zweifel darüber bleiben, ob das Ende der Reaction eingetreten, so kann man eine Probe der Flüssigkeit abfiltriren und versuchen, ob durch Zusatz neuer Mengen des Reagens noch ein Niederschlag erfolgt.

Der Ausfall einer quantitativen Bestimmung des Narkotins mittelst des Mayer'schen Reagens ist minder abhängig von der Concentration. In Lösungen von 1:200 und 1:350 erhielt Kubly gleiche Resultate; bei stärker verdünnten ist das Ende der Reaction nicht mehr recht genau zu erkennen. Es empfiehlt sich die Mayer'sche Lösung zu diesem Versuche mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen, so dass 1 CC. 0,01065 Grm. entspräche (1 CC. der unverdünnten Lösung entspricht nach Fricker und Mayer's Erfahrungen 0,0213 Grm. trocknen Narkotins. Die Einzelheiten des Versuches sind in meiner „Werthbestimmung" beschrieben. Sind Morphin und Narkotin gemeinsam vorhanden, so entspricht die Zahl der verbrauchten CC. des Reagens der Summe von CC., welche die beiden vorhandenen Alkaloide erlangen würden, falls jedes einzeln anwesend wäre.

Delphinin.

§. **250.** Das Delphinin, das Alkaloid der Stephanskörner (Semen Staphidis agriae von Delphinium Staphisagria L.) gehört zu denjenigen, welche schon durch Benzin der sauren wässrigen Lösung entzogen werden. In Petroleumäther geht es aus der sauren nicht, aus der alkalischen Lösung sehr langsam über. Chloroform entzieht es ziemlich reichlich schon der sauren, leichter noch der alkalisch reagirenden wässrigen Lösung. Beim Verdunsten seiner Lösungen in Benzin, Chloroform etc. hinterbleibt es amorph, aus Aether krystallinisch.

Ammoniak, Kali, kohlensaures Kali fällen aus saurer wässriger Lösung und lösen, im Ueberschusse zugefügt, schwer, wobei ein Theil des Delphinins zersetzt wird. Auch saures kohlensaures Natron fällt schon in der Kälte theilweise, leicht beim Erwärmen. In Aether ist Delphinin leicht löslich, mittelst desselben kann es von einem zweiten, in den Stephanskörnern vorkommenden Alkaloide, dem Staphisagrin getrennt werden (Siehe auch §. 161. VIII), welches in Chloroform löslich und noch leichter zersetzbar als Delphinin ist.

Die charakteristischen Reactionen dieses, allerdings für die Praxis wenig beachtenswerthen Stoffes sind bereits unter den Gruppenreactionen vorgeführt. Nur auf eine neuerdings von Schneider beschriebene Reaction will ich hier noch besonders hinweisen. Wird Delphinin mit einem Tropfen conc. Zuckerlösung zusammengerieben, dann in die Mitte der

Flüssigkeit ein Tröpfchen Schwefelsäure gebracht, so entsteht ein gelber Fleck, welcher bald grünlich und beim Zumischen von wenig Wasser lebhaft grün wird. In physiologischer Beziehung zeigt das Delphinin manche Aehnlichkeit mit Aconitin. Eine Vergiftung ist in der Ztschr. des allgem. österreich. Apothekervereins Jg. 7 p. 195 beschrieben. Staphisagrin wirkt dem Curare ähnlich.

Nicotin und Coniin, Anilin etc.

§. 251. Beide erstgenannten und ähnliche flüchtige Alkaloide sind früher schon als solche bezeichnet worden, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, mit intensivem Geruch ausgestattet und die leichter flüchtig sind, wie die bisher abgehandelten Pflanzenbasen. Nicotin macht den wirksamen Bestandtheil des Tabaks[1]) (Blätter von Nicotiana Tabacum L., rustica L., macrophylla Spreng. etc.) aus, es findet sich in den aus diesen dargestellten Präparaten, im Tabaksrauche u. s. w. Coniin bildet den vorzugsweise wirksamen Stoff des Schierlings, des Conium maculatum L. Letzterer führt es sowohl in den Stengeln und Blättern (frisch = 0,02 — 0,05 %), wie namentlich auch in den Früchten (0,70 %, in unreif gesammelten noch mehr)[2]). Bei der vielfachen Anwendung, die der Tabak in Form von Rauch- oder Schnupftabak erfährt, hat man zu erwarten, dass bei gerichtlich chemischen Untersuchungen das Nicotin hie und da auftreten könne, und es ist in der That nachgewiesen worden, dass das namentlich durch Tabaksrauch dem Körper zugeführte Nicotin und die aus dem Tabak hervorgehenden flüchtigen Basen (Pyridin etc.) im Körper theilweise resorbirt werden. Auch absichtliche und zufällige Vergiftungen mit Tabak, namentlich aber solche mit der Tabakssauce der Pfeifen, sind häufiger beobachtet worden[3]). Das Coniin hat mitunter zu

---

[1]) Den Gehalt der verschiedenen Tabakssorten an Nicotin findet man zu 1,5—7 % angegeben. Bei der Gährung, beim Schwitzen etc., verringert sich der Gehalt bedeutend.

[2]) Ueber die Wirkung des auch aus Conium maculatum dargestellten Conydrins und des Aethylconiins iet bekannt, dass sie qualitativ wie die des Coniins und Methylconiins aber schwächer als diese ist. Vergl. Beitr. z. gerichtl. Chem. p. 13. Das Methylconiin wirkt qualitativ und quantitativ dem Coniin gleich. Es hat für uns dadurch an Interesse gewonnen, dass Siewert es im Samen des Lupinus luteus auffand. (Vergl. auch Beyer in den Landw. Vers. Stat. Bd. 14 (1871) und im Arch. f. Pharm. Bd. 1 (3 R.), p. 40 (1872). In dem Wasserschierling, Cicuta virosa, findet sich kein Coniin. Die Vergiftungen, die namentlich mit der für Sellerie gehaltenen Wurzel dieser Pflanze nicht selten beobachtet worden sind, müssen auf einen bisher noch nicht genügend erforschten Stoff zurückgeführt werden. Der Chemiker ist bei einer solchen Vergiftung vorläufig nicht im Stande, das Gift zu constatiren. Vergl. Pincus im N. Rep. f. Pharm. Bd. 20, p. 194.

[3]) Ueber eine Vergiftung nach äusserlicher Application von Tabaksblättern vide Oestr. Zeitschr. f. Pharm. J. 2, p. 448. — Vorkommen von Nicotin in Lunge und Leber eines Schnupfers, v. Morin. Gaz. hebd. 1861, p. 52. Chronische Nico-

zufälligen Vergiftungen Anlass geboten, indem das Kraut des Schierlings mit Petersilie u. dergl. verwechselt wurde.

§. **252.** Ueber die Wirkungen beider Alkaloide kann hier Folgendes gesagt werden. Der Tod scheint beim Nicotin durch eine Lähmung des Gehirns und der Athemmuskeln herbeigeführt zu werden[1]), beim Coniin scheint namentlich eine Lähmung der peripherischen Nerven stattzufinden, während das Herz noch lange nach dem Tode pulsirt. Bei Vergiftungen mit Nicotin hat man mitunter die Magen- und Darmwandungen mehr oder minder stark entzündet gesehen. In einzelnen Fällen behauptet man, den Geruch des Alkaloides bei der Section bemerkt zu haben, in anderen ist er nicht beobachtet[2]). Ich habe bei Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Zalewsky und Adelheim ausgeführt habe, das Coniin im Blute und den blutreichen Organen auch im Harne dargethan. Im Magen liess es sich noch ziemlich lange nach der Einführung per os, im Darme meist nur spurweise auffinden. In den Lungen war es vorhanden und durch diese scheint es zum Theil ausgeschieden zu werden.[3]) Wright behauptet, das durch Nicotin die Mischung des Blutes alterirt werde. In den Contentis von Magen und Darm damit vergifteter Thiere hat man Nicotin mehrmals nachgewiesen. Ebenso hat Taylor (ich nicht) es in der Zunge solcher Thiere und (was ich bestätige) im Blute darthun können. In der Leber, im Herzen und in der Lunge fand ich das Gift ebenfalls.

§. **253.** Für beide Alkaloide ist die grosse Neigung beachtenswerth, sich an der Luft, in der Hitze, unter Einfluss starker Säuren und Alkalien mehr oder minder vollständig zu zersetzen. Bei Versuchen, sie abzuscheiden, muss hierauf, ebenso wie auf die schon erwähnte Neigung sich zu verflüchtigen, besonders Rücksicht genommen werden. Dass die unveränderte Stas'sche und Erdmann-Uslar'sche Methode hier nicht gut anzuwenden sind, habe ich schon oben angedeutet. Das Bedenken, Alkaloid könne beim Verdunsten des Benzins eingebüsst werden, hält mich auch ab, die Benutzung der für das Strychnin und andere Alkaloide gegebenen Abscheidungsmethode hier ohne Weiteres zu empfehlen. Aller-

---

tinvergiftung v. Schotten im Arch. f. path. Anatom. Bd. 44, p. 172; Vohl und Eulenberg im Arch. f. Pharm. Bd. 197, p. 130; Heubel im Centrbl. f. med. Wissensch. Jahrg. 1872 Nr. 41 u. Beitr. f. gerichtl. Chem. p. 18.

[1]) Vergl. übrigens Traube im Medic. Centr.-Blatt. Leipzig 1863, p. 103, sowie Nasse's Beitr. zur Physiologie d. Darmbewegung. Leipzig 1866, ferner Truhart „Ein Beitr. zur Nicotinwirkung“, Diss. Dorpat 1869 u. Krocker „Ueber die Wirkungen des Nicotins“, Diss. Berlin 1868

[2]) Ueber Veränderungen, die bei Nicotin- und Coniinvergiftungen von Jacubowitsch an Hirn- und Rückenmark beobachtet worden sind, vergleiche dessen „Mittheilungen über die feinere Structur des Gehirn- und Rückenmarks“, 1857, p. 44, sowie Guttmann in der klin. Wochenschr. f. 1866.

[3]) „Beitr. z. gerichtl. Chem.“ p. 1 u. Zalewsky „Untersuchungen über das Coniin“, Dissert. Dorpat 1869.

dings ist der Siedepunkt des Benzins weit niedriger als der des Amylalkohols, indessen wird doch auch mit diesen Flüssigkeiten ein Theil des Alkaloides verdunsten. Eher könnte schon mittelst Chloroform die Untersuchung angestellt werden. Alle diese Flüssigkeiten entziehen das Alkaloid nur der alkalischen wässrigen Lösung, nicht der sauren. Gute Resultate habe ich erzielt, als ich die für Atropin speciell empfohlene Abscheidungsmethode mit Amylalkohol und Aether benutzte (§. 206) und auch Reichardt hat eine analoge Modification des Erdmann-Uslar'schen Verfahrens für Coniin als brauchbar erkannt[1]). Ebenso hat mir eine Modification der Abscheidungsmethode mit Benzin, bei der das Alkaloid zuletzt in Aether übergeführt wurde, gute Resultate gegeben. Der beste Weg, den ich zum Aufsuchen aller sogenannt flüchtigen Alkaloide empfehlen kann, ist aber der, nach zuvoriger Reinigung des sauren Auszuges mit Benzin, das Alkaloid aus ammoniakalischer Flüssigkeit durch möglichst leichtsiedenden und geruchlosen Petroleumäther fortzunehmen. Die Verdunstung des letzteren wird auf einem mit conc. Salzsäure benetzten Uhrschälchen bei einer Temperatur nicht über 30° vorgenommen. Ueber die Unterscheidung der Rückstände siehe §. 161 VII. Sind irgendwie bedeutendere Mengen des Alkaloides vorhanden, so erkennt man dessen Geruch schon am abgehobenen Petroleumaether. Dann kann man auch hoffen, beim Verdunsten desselben ohne Salzsäure einen Rückstand von Alkaloid zu erlangen. Kleine Quantitäten des letzteren würden so verloren werden. 0,02 Grm. Alkaloid sind aus 100 — 200 CC. Mischung noch leicht wieder abzuscheiden.

Für die Abscheidung des Nicotins und Coniins hat man auch eine Methode vorgeschlagen, die auf Destillation der Gemenge beruht, in denen man das flüchtige Alkaloid vermuthet. Die zu untersuchende Substanz wird mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, mit Kalilauge zur stark alkalischen Reaction versetzt und aus einer Glasretorte mit vorgelegtem Kühlapparate destillirt. Das sich condensirende Destillat wird den Geruch des Alkaloides zeigen, beim Schütteln mit Aether dasselbe an diesen abgeben. Bei den Vorproben habe ich auf diese Abscheidungsmethode bereits Rücksicht genommen, die ich für den vorliegenden Zweck empfehlen will. Hat man aber erst die begründete Vermuthung gewonnen, dass eines dieser Alkaloide vorhanden, so gebe ich den oben erwähnten Abscheidungsmethoden den Vorzug.

§. 254. Beim Verdunsten der Lösungen in Aether, Petroleumäther, Chloroform oder Benzin hinterbleibt Nicotin oder Coniin in Form einer öligen Substanz, die namentlich wenn man etwas erwärmt (die Wärme der Handfläche reicht dazu aus), den charakteristischen Geruch des Alkaloides zeigt.

Für die weitere Erkennung der flüchtigen Alkaloide können folgende Eigenschaften wichtig werden.

---

[1]) Reichardt hatte Gelegenheit, seine Modification bei Untersuchung des Mageninhaltes von Schweinen zu erproben, die in Folge des Genusses von Schierlingskraut gestorben waren. Insofern muss ich den von mir vorgeschlagenen Abscheidungsverfahren den Vorzug geben, als bei ihnen eine reine Aetherlösung erhalten werden kann, in der bei richtigem Arbeiten kein Amylakohol oder Benzin vorhanden ist.

§. 255. **Das Nicotin** ist rein eine farblos ölige Flüssigkeit von 1,048 sp. Gew. Schon unter 100° C. dunstet es weisse Nebel ab; der eigentliche Siedepunkt liegt bei 240° C., bei welcher Temperatur es indessen nur zum Theil unverändert überdestillirt, zum Theil aber sich zersetzt, indem braungefärbte, harzige Produkte entstehen. Mit Wasser und Amylalkoholdämpfen verflüchtigt es sich in beträchtlicher Menge. Bei — 10° wird es noch nicht fest. Es reagirt stark alkalisch, dreht die Polarisationsebene stark nach links. Es riecht, namentlich bei schwachem Erwärmen stark und widerlich nach Tabak, schmeckt scharf ätzend. Aus der Luft nimmt es Wasser auf, löst sich in Wasser scheinbar in jedem Verhältnisse, wird durch Aetzkali aus solcher Lösung theilweise abgeschieden. Die wässrige Lösung wirkt in mancher Beziehung ähnlich der Aetzammoniakflüssigkeit. Weingeist und Aether lösen ebenfalls in jedem Verhältniss. Bei Destillation von Weingeist- und Aetherlösungen soll anfangs kein Nicotin mit übergehen. Verdünnte Säuren lösen leicht. Die Lösungen der Salze lassen sich bei einiger Vorsicht ohne grossen Verlust an Nicotin auf ein kleines Volum abdampfen, doch kann bei bedeutendem Ueberschusse von Säure eine Zersetzung des Nicotinsalzes statthaben. Aus den Salzen wird Nicotin durch Alkalihydrat, auch durch Magnesia, Kalk etc. frei gemacht. Andererseits fällt Nicotin manche Oxydhydrate der schweren Metalle (Blei, Kupfer, Kobalt etc.). Salzsaures Nicotin ist leichter flüchtig, als die reine Base. Dieses Salz ist in Weingeist leicht, in Aether nicht löslich (die Löslichkeit in Alkohol gestattet Trennung vom Chlorammonium). Auch oxalsaures Nicotin ist in Alkohol löslich (oxalsaures Ammoniak nicht). Am Lichte färbt sich Nicotin bald gelb und braun, indem es dickflüssig wird, es hinterlässt dann beim Verdunsten braune harzige Substanzen, die theilweise in Petroleumäther nicht löslich sind.

Die Gruppenreagentien wirken folgendermassen:

saure Lösung	mit Kaliumwismuthjodid bei 1 : 40000 Verdünnung deutliche Trübung,
	mit Phosphormolybdänsäure bei 1 : 40000 Verdünnung sehr schwache Trübung,
neutrale Lösung	mit Kaliumquecksilberjodid bei 1 : 15000 Verdünnung Trübung,
	„ Goldchlorid bei 1 : 10000 Verdünnung Trübung nach einigem Stehen,
	„ Platinchlorid bei 1 : 5000 Verdünnung Trübung,
	„ Gerbsäure bei 2 : 1000 „ „
	„ Quecksilberchlorid bei 1 : 1000 „ „

Platinchlorid giebt, wie früher erwähnt, einen amorphen, weisslichgelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder löst und beim Erkalten wieder abscheidet, und zwar jetzt gelb krystallinisch. Aus stark salzsaurer Nicotinlösung in viel Wasser scheidet sich anfangs kein Niederschlag ab, wohl aber nach einiger Zeit ein deutlich krystallinisches Sediment.

Sonstige Reactionen:

1. Chlorgas färbt Nicotin blutroth oder braun, das Produkt ist in Alkohol löslich und scheidet sich aus dieser Lösung krystallinisch ab.

2. Cyangas färbt ebenfalls braun; das Produkt kann aus Weingeist nicht krystallinisch abgeschieden werden. Beiden Reactionen kann nur geringe Bedeutung beigelegt werden.

3. Platinchlorür fällt röthlichen, krystallinischen Niederschlag, der in der Wärme löslich ist, beim Erkalten dieser Lösung wiederkehrt.

4. Gallussäure fällt flockigen Niederschlag.

5. Ein Tropfen Nicotin, auf trockene Chromsäure gegossen, soll nach Kletzinsky sogleich verglimmen unter Entwicklung eines Geruches nach Tabakcamphor.

Von diesen Proben kann namentlich die gegen Platin- und Goldchlorid sehr wohl bei der Unterscheidung von Nicotin und Coniin verwerthet werden. An den Reactionen gegen Chlorgas, gegen Cyangas, gegen Chromsäure, habe ich auszusetzen, dass sie zu viel Material erfordern. Diejenigen mit Platinchlorür und mit Gallussäure gaben schon in Solutionen von 1 : 100 kein befriedigendes Resultat. Die Salzsäureprobe habe ich nicht so beobachten können, wie sie beschrieben wird. Bei vorsichtigem Erwärmen von Nicotin mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. sah ich nur bräunliche oder rothbräunliche Färbung eintreten, dagegen beim Zumischen von Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. zu der zu starker Syrupdicke eingedampften und erkalteten salzsauren Lösung eine mehr oder minder deutlichviolette Färbung, die allmählig in braunorange überging. Jedenfalls erforderte auch sie ziemlichen Aufwand an Material. Recht befriedigt bin ich dagegen von Roussin's Reaction. In einer Aetherlösung des Nicotins 1 : 100 entstand auf Zumischen eines gleichen Volums ätherischer Jodlösung schon in wenigen Minuten ein Niederschlag, dessen Krystalle halbzolllang waren. In einer Lösung 1 : 150 beobachtete ich anfangs eine Trübung, dann einen braunen amorphen Niederschlag, der nach etwa einer Stunde Anfänge von Krystallinität erkennen liess und in etwa 4 Stunden völlig zu langen Krystallnadeln umgelagert war. In einer Solution von 0,08 Gramm Nicotin in 40 Grm. Aether, also 1 : 500 verursachte Jod anfangs keinerlei Trübung, aber nach 4 Stunden war auch hier ein krystallinisches Sediment gebildet, dessen einzelne Nadeln zolllang und darüber waren.

§. **256.** Es wird behauptet, dass selbst nach 7 Jahren Nicotin in Ueberbleibseln eines vergifteten Thieres nachweisbar gewesen (?).

§. **257.** **Coniin** ist ebenfalls eine wasserhelle Flüssigkeit, die durch Licht und in der Wärme leicht zersetzt wird, im Ganzen ähnlich dem Nicotin. Das spec. Gew. ist zu 0,89 gefunden[1]), der Siedepunkt bei $187{,}5^0 - 189^0$ (212^0); jedoch verflüchtigt es sich schon unter 100^0 in beträchtlicher Menge, selbst bei gewöhlicher Temperatur im Vacuum. Auch mit Wasser destillirt es, wobei es aber, wie gesagt, theilweise zersetzt wird. Es riecht eigenthümlich (verdünnt an Mäuseharn erinnernd), schmeckt scharf, ähnlich dem Nicotin. Es verbrennt, entzündet, beim Luftzutritt. Bei Gegenwart von Wasser reagirt es alkalisch. Es absorbirt Wasserdampf, löst sich in Wasser viel schwieriger als Nicotin (in etwa 100 Theilen). Die Lösung wird beim Erwärmen trübe (Unterschied von Nicotin). Leicht löslich ist es in Weingeist; die concentrirte Lösung wird durch Wasser

---

[1]) Künstlich dargestelltes nach Schiff 0,893—0,895. Dieses scheint in warmem Wasser etwas leichter löslich zu sein und ist optisch inactiv, während das aus Coniin dargestellte $[\alpha]$ j = 15,6 nach Rechts dreht.

getrübt. Auch in Aether, Benzin, Amylalkohol, Chloroform, Petroleumäther ist es sehr leicht löslich, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff. Coniin soll Eiweiss coaguliren (Nicotin und die festen Alkaloide nicht). In verdünnten Säuren löst es sich, die Lösungen zersetzen sich meistens beim Eindampfen, wobei ein Theil der Basis leicht verloren wird. Salzsaures Coniin ist durch das Verhalten seiner Krystalle gegen polarisirtes Licht, in dem sie das prachtvollste Farbenspiel zeigen, leicht vom Chlorammonium zu unterscheiden. Es ist in Alkohol löslich. Auch das Oxalat des Coniins wird von Alkohol gelöst.

Das salzsaure Coniin muss sogleich untersucht werden, wenn seine Wasserlösung, welche nach Abdunsten des Petroleumäthers sich anfangs zeigt, ausgetrocknet ist. Es bildet dann, bei etwa 180—250 maliger Vergrösserung angesehen, nadel- oder säulenförmige Krystalle, die zu Drusen sternförmig zusammengelagert, oder balkengerüstähnlich in einander gewachsen, mitunter auch dendritisch, moos- oder schilfartig sind. Helwig hat [1]) diese Krystalle beobachtet, nicht aber Erhard, der statt ihrer ein Zersetzungsprodukt abbildet. Dass man bei diesen Krystallen ihre Doppelbrechbarkeit verwerthen kann, habe ich schon gesagt. Wir haben dieselben meistens farblos, seltener blassgelblich erhalten. Liessen wir sie längere Zeit an der Luft stehen, so trat eine Umlagerung ein. Die Säulen wurden wie zerfetzt, waren moos- oder schilfartige Formen vorherrschend, so sah man an diesen kleine Pünktchen entstehen, etwa wie Sporangien. Allmählig gingen aus ihnen neben amorphen gelblichen Massen Reihen von Krystallen hervor, die würfelförmig oder octaëdrisch oder tetraëdrisch, oft kreuz- oder dolchförmig waren, die auf das polarisirte Licht nicht wirkten und denen entsprachen, welche Erhard als dem salzsauren Coniin eigenthümlich abbildet [2]). Man erhält ähnliche Formen, wenn man sehr verdünnte Chlorammoniumsolutionen bei 20 bis 30° verdunstet und ich glaube in der That, dass sich hier als Zersetzungsprodukt dieses Salz oder doch die ihm isomorphe Chlorwasserstoffverbindung einer einfacher als das Coniin constituirten amidischen Substanz gebildet hat.

Als Zalewsky wässrige Ammoniaklösung mit Petroleumäther ausschüttelte, den abgehobenen Petroleumäther nach dem Waschen mit destillirtem Wasser in gleicher Weise mit Salzsäure verdunstete, hinterblieben keine Krystalle, dagegen traten mitunter beim Verdunsten von Petroleumäther mit Salzsäure die regulären Krystalle auf, wenn zufällig die Luft im Abdampfraume Ammoniak enthielt. Zu Verwechselungen mit dem salzsauren Coniin können letztere nicht führen, weil sie nicht nadelförmig und nicht doppelbrechend sind. Gegenüber den Krystallen des salzsauren Coniins boten diejenigen des Coniinsulfates durchaus keine Vortheile dar. Im Gegentheil stand einem Ersatz der Salzsäure durch verdünnte Schwefelsäure der Umstand im Wege, dass der Ueberschuss der Schwefelsäure nicht fortzuschaffen ist und zu secundären Zersetzungen

---

[1]) Das Mikroskop in der Toxicologie. Taf. XVI, Fig. 1.
[2]) Neues Jahrbuch für Pharm. Taf. I, Fig. 2.

Anlass bietet. Beim Verdunsten wässriger Coniinlösung mit Schwefelsäure bei 20—30° erhält man anfangs ebenfalls nadelförmige Krystalle, erst dann jene grossen blättrigen Krystallisationen, welche Erhard (a. a. O. Taf. I, Fig. 4) abbildet und die man ähnlich auch aus sehr verdünnter Lösung von Ammoniumsulfat und wenn sich das Coniin zersetzt hat, erlangen kann. Gleiches gilt auch von den Lösungen des Coniins mit verdünnter Phosphorsäure. Die Bilder, welche Erhard (Taf. II, Fig. I) als dem Coniinphosphat angehörend zeichnet, kann man auch nach Verdunstung wässriger Lösungen von Ammoniumphosphat gewinnen.

Leider haben wir noch immer kein charakteristisches Reagens für Coniin. Die Reactionen, die man bisher für dasselbe beschrieben hat, theilt dieses Alkaloid entweder mit einer grösseren Menge anderer Pflanzenbasen, oder sie sind so wenig empfindlich, dass sie einen Aufwand an Material beanspruchen, den der Chemiker bei gerichtlichen Untersuchungen nicht zu opfern vermag, oder sie kommen endlich gar nicht dem Coniin, sondern seinen Zersetzungsprodukten und den Verunreinigungen zu, die das im Handel vorkommende Präparat führt. In die letztere Kategorie möchte ich z. B. die Reaction mit Salzsäure von 1,2 spec. Gew. rechnen. Je reiner das Coniin ist, um so weniger deutlich tritt die blaugrüne Färbung ein. Namentlich das mit Petroleumäther ausgeschüttelte Alkaloid kann zu ihr nicht dienen. In die zweite Kategorie gehören die Reactionen gegen wasserfreie Salzsäure, gegen Chlor, Jodsäure und Silbernitrat. Wir haben von ihnen, ebenso von der Coagulirbarkeit des Albumins durch Coniin keinen Gebrauch machen können. Von den Reactionen mit den wichtigeren Gruppenreagentien für Alkaloide wurde die Empfindlichkeitsgrenze festgestellt. Man fand, dass mit Kaliumwismuthjodid $^1/_{10}$ CC. wässriger schwefelsäurehaltiger Coniinlösung von

1 : 2000 starken orangerothen Niederschlag gab, dass $^1/_{10}$ CC.

1 : 4000 den hineingebrachten Tropfen des Reagens mit einem trüben Rande umgiebt und dass auch beim Durchmischen eine Trübung in der Flüssigkeit erkennbar war.

1 : 6000 letzte Grenze der Reaction, die nur noch als sehr schwache Randtrübung hervortritt.

Unter ähnlichen Umständen giebt Phosphormolybdänsäure bei

1 : 1000 starken gelblich gefärbten Niederschlag,

Kaliumquecksilberjodid, zu je $^1/_{10}$ CC. neutraler wässriger Lösung gesetzt, bewirkt bei

1 : 800 erkennbare Trübung,

1 : 1000 äusserste Grenze der Reaction.

In schwefelsäurehaltiger Lösung war die Grenze der Empfindlichkeit bei etwa 1 : 800 erreicht.

Kaliumkadmiumjodid giebt bei

1 : 200 geringe Trübung;

Gerbsäure trübt noch in 1 : 100 Lösungen schwach, Platinchlorid ebenso, falls die Lösung säurefrei ist. Die Empfindlichkeitsgrenze von

Gold- und Quecksilberchlorid liegt unter 1 : 100. Dagegen ist aber die Empfindlichkeit der Reaction mit Jodjodkalium sehr bedeutend. In Lösungen 1 : 8000 tritt letztere noch sehr deutlich ein und die Grenze der Empfindlichkeit liegt über 1 : 10000.

Bei den Untersuchungen thierischer Körpertheile haben wir dann das Coniin als dargethan betrachtet, wenn

1. beim Verdunsten der Petroleumausschüttelung mit Salzsäure ein Rückstand von makroskopisch oder mikroskopisch wahrnehmbaren nadel- oder säulen- oder blakeförmigen Krystallen blieb, die
2. das Licht doppelt brachen,
3. für sich oder angehaucht coniinartig rochen,
4. in $^1/_{10}$ CC. schwefelsäurehaltigen Wassers (1 : 30) gelöst, durch Kaliumwismuthjodid und durch Phosphormolybdänsäure getrübt wurden.

Nur wo reichlichere Mengen von Coniin zu erwarten waren, ist auch das Verhalten gegen Kaliumquecksilberjodid berücksichtigt worden. Das Aussehen des Rückstandes, welcher beim Verflüchtigen der Nicotin-Petroleumätherlösung auf dem mit Salzsäure benetzten Uhrgläschen bleibt, ist durchaus verschieden von dem des salzsauren Coniins. Quantitäten von 0,001, 0,0005 und 0,0002 Gramm Nicotin, in Petroleumäther gelöst und dann mit Salzsäure verdunstet, hinterlassen einen gelben amorphen Rückstand, der erst nach längerer Zeit krystallinisch wird und dann ähnlich quadratische, kreuz- und dolchförmige Massen darbietet, wie das etwa in derselben Zeit sich zersetzende salzsaure Coniin. Auch sie rühren gewiss von einer Zersetzung des salzsauren Nicotins her, welches letztere, so lange es unverändert vorliegt, amorph bleibt. Wenn Erhard (Taf. II, Fig. 3) die letztbeschriebenen Krystallisationen als salzsaures Nicotin abbildet, so sind seine Darstellungen mit derselben Reserve anzunehmen, wie diejenigen seines salzsauren Coniins.

Gegen die Gruppenreagentien zeigt Nicotin auch ein etwas abweichendes Verhalten. Im Allgemeinen wird es aus weit verdünnterer Lösung durch sie niedergeschlagen, wie das Coniin. Siehe oben §. 255 [1]).

§. 258. Ist in einem käuflichen Coniin eine Beimengung von Conydrin vorhanden, so schadet dieselbe nicht, sondern es wird das letztere mit ersterem gemeinschaftlich abgeschieden. Sollte es reichlich vorliegen, so dürften sich mitunter (aber nicht immer) beim Verdunsten der Petroleumätherausschüttelung Krystalle zeigen, auf die jedenfalls geachtet werden muss. Wurde die Petroleumätherausschüttelung mit Salzsäure verdunstet, so hinterblieben reichlich farblose Krystallisationen, ähnlich wie beim Coniin, nur dass hier mehr moos- und schilfartig gestaltete Massen zum Vorschein kommen, wenigstens wenn die Lösung

---

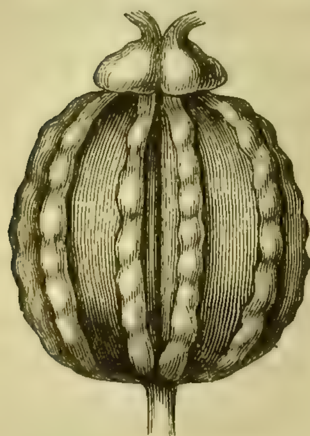
1) Das Alkaloid des Piments hinterblieb auf dem mit Salzsäure benetzten Uhrgläschen amorph. Die Gruppenreagentien fällten dasselbe meistens, nur Gerbsäure und Platinchlorid gaben in verd. Lösungen keinen Niederschlag. Fröhde's Reagens färbte nicht (§. 235 Anm.).

sehr verdünnt war, während etwas concentrirtere Petroleumlösung, die direkt durch Lösen bereitet war, bei Zimmertemperatur ebenfalls reichliche Krystallisationen hinterliess. Wertheim hat aus Conydrin keine krystallisirte Salzsäureverbindung gewonnen, ich habe dieselbe entstehen sehen. Nach 24stündigem Stehen waren meine Krystalle noch nicht völlig zersetzt, selbst noch nicht nach 72 Stunden. Gegen Kaliumwismuthjodid und Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid verhielt sich das Conydrin dem Coniin ähnlich. Methylconiin verhält sich ganz wie das Coniin und wird gleichzeitig mit ihm abgeschieden und constatirt. Ich will namentlich hier noch bemerken, dass sein Geruch von dem des Coniins nicht zu unterscheiden ist, dass es wie Coniin auf Jod, Pikrinsäure, Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid wirkt und gleichfalls durch Platinchlorid nicht gefällt wird.

Auch von Aethyl- und Aethylmethylconiin lässt sich gleiches sagen. Auch ihre Salzsäureverbindung wurde krystallinisch beobachtet. Der Geruch des Aethylconiins schien etwas abweichend von dem des Coniins zu sein, fast die Mitte haltend zwischen dem des Coniins und Nicotins.

§. 259. Will man eine Vergiftung mit Schierlingkraut constatiren, so möge man sich bemühen, im Objecte der Untersuchung die Blätter und die so charakteristisch gestalteten Früchte der Pflanze aufzufinden. (Vergl. Fig. 7.) Lerchen und Wachteln sollen gegen Coniin immum sein und mit dem Fleische solcher Thiere, welche Coniumfrüchte genossen, sollen Vergiftungen vorgekommen sein.

Fig. 7.



§. 260. Eine Unterscheidung des Nicotins und Coniins von denjenigen Alkaloiden, welche wie sie aus alkalischer wässriger Lösung durch Petroleumäther aufgenommen werden, d. h. besonders vom Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin, Veratrin, Sabadillin, bietet wegen der Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften keine Schwierigkeiten dar. Auch eine Trennung ist wenigstens bei dem in Wasser leicht löslichen Nicotin leicht auszuführen. Coniin ist nun allerdings in Wasser schwerer löslich, doch würde auch hier noch eine Trennung durch dieses Mittel versucht werden können. Uebrigens könnte Coniin vom Strychnin und Brucin auch durch absoluten Aether, vom Chinin, Veratrin und Sabadillin durch kalten Petroleumäther isolirt werden.

§. 261. Auch das Lobeliin hat Herr Zalewsky mit dem Coniin verglichen. Wenn unsere Kenntnisse über dieses Alkaloid auch noch sehr ungenügend sind, so kann doch nicht bezweifelt werden, dass es existirt, dass es giftig wirkt und dass mit Herba und Semen Lobeliae und deren

Präparaten Vergiftungen vorgekommen sind, die durch den Lobeliingehalt ihre Erklärung finden [1]).

Es wurden zweimal je eine Unze der in hiesigen Apotheken vorräthigen herba Lobeliae verarbeitet und zwar genau nach der Methode, welche zum Nachweise des Coniins und Nicotins sich als brauchbar ergeben hatte. Auch hier war durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Benzin kein Alkaloid zu gewinnen, wohl aber durch Ausschütteln der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit mit Petroleumäther. Es verhält sich demnach auch das Lobeliin dem Coniin ähnlich. Beim Verdunsten der Petroleumätherausschüttelung bei ca. 20° blieb ein Rückstand, der das Glasschälchen wie angehaucht erscheinen liess, der schwach dem Kraute ähnlich roch und, nachdem er mit Wasser benetzt war, schwach alkalisch reagirte. Wurde wie beim Coniin mit Salzsäure verdunstet, so blieben nicht die 4seitigen Prismen, welche man als den salzsauren Lobeliin eigenthümlich beschrieben hat, sondern es blieben gelblich amorphe Massen. Es fand sich hier demnach Uebereinstimmung mit dem Nicotin und ein Unterschied zwischen Coniin und Lobeliin. Wurde das zurückbleibende salzsaure Lobeliin sogleich wieder in säurehaltigem Wasser gelöst, so lieferten Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid in solcher Lösung sogleich deutliche Niederschläge.

In der Lösung mit reinem Wasser entstand durch:

Kaliumkadmiumjodid ein starker, flockiger, milchweisser Niederschlag,

Gerbsäure schwach schmutziggelbe Trübung,

Platinchlorid gelbweisse Trübung,

Goldchlorid geringe, gelbliche Trübung,

Quecksilberchlorid gelblicher, im Ueberschusse des Reagens löslicher Niederschlag,

Jodjodkalium starkes rothbraunes Präcipitat,

Kaliumbichromat sogleich starker, gelber Niederschlag,

Pikrinsäure intensiv gelb gefärbter Niederschlag.

Sehr interessant ist das Verhalten des salzsauren Lobeliins gegen Fröhde'sches Reagens. Untersucht man den Rückstand, sofort nachdem er trocken geworden, mit genanntem Reagens, so zeigt sich nach etwa 2 Minuten eine tief violette Färbung, welche allmählig (in 1 bis 2 Stunden) an Intensität zunimmt, dann mehrere (bis 12) Stunden sich unverändert erhält und später in Braun und Gelb übergeht. War der salzsaure Rückstand längere Zeit an Zimmerluft aufbewahrt, so gab er die Reaction nicht mehr. Etwa der 5—6. Theil des aus 30 Gramm erhaltenen Petroleumätherauszuges reichte hin, um die zum Zustandekommen deutlicher Reaction erforderliche Menge der Salzsäureverbindung zu liefern. An eine Verwechselung des Lobeliins mit dem Morphin kann, wenn man einmal die Reaction beobachtet hat, ebensowenig gedacht werden, wie an eine Verwechselung mit Salicin, Populin und anderen

---

[1]) Vergl. Taylor „Die Gifte“. Deutsche Ausg. Bd. 3, p. 379.

Glycosiden. Vor einer Verwechselung des Lobeliins mit dem Coniin schützt, abgesehen von dieser Reaction, auch namentlich noch das Verhalten gegen Kaliumbichromat und gegen Pikrinsäure. In der That halte ich den angezeigten Weg der Isolirung und Nachweisung für den Fall, dass versucht werden soll, geschehene Vergiftung mit Lobelia chemisch zu constatiren, für zweckmässig.

§. **262.** Ferner möge hier des Sparteins gedacht sein. Einige Vergiftungsversuche mit demselben hat Mitchels veröffentlicht[1]), ein genaueres Studium der physiologischen Wirkungen dieses Alkaloides verdanken wir Fick[2]). Die chemischen Charaktere des Giftes sind namentlich von Stenhouse[3]) und Mills[4]) studirt worden. Auch vom Spartein habe ich gefunden, dass es wie Coniin abgeschieden wird. Zum Unterschiede von letzterem dient die Fällbarkeit des Sparteins durch Quecksilber- und Platinchlorid und die Nichtkrystallinität seiner Salzsäureverbindung. Vom Nicotin unterscheidet es sich dadurch, dass seine Salzsäureverbindung geruchlos ist, auch das freie Alkaloid nur geringen anilinartigen Geruch entwickelt.

§. **263.** Was das Trimethylamin betrifft, so geht es bei Vornahme derselben Procedur wie beim Coniin nur zum geringen Theile in den Petroleumäther. Sein Verdunstungsrückstand hat zwar den so sehr charakteristischen Geruch der Base, hinterlässt aber mit Salzsäure keine Krystalle. Uebrigens wirkt Trimethylamin in saurer Lösung nicht auf Kaliumwismuthjodid. Bringt man in Petroleumätherlösungen von Coniin, Nicotin, Lobeliin, Anilin, Trimethylamin eine gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Petroleumäther, so trübt sich die des Lobeliins sogleich durch einen flockigen Niederschlag. In den Solutionen des Coniins, Nicotins und Anilins entsteht erst allmählig Trübung, die des Trimethylamins bleibt anfangs klar, scheidet aber beim Abdunsten allmählig einen Niederschlag aus. Verflüchtigt man allen Petroleumäther, so hinterlässt die Coniin-, Nicotin- und Lobeliinlösung gelbliche Tropfen. In dem Rückstande des Anilins waren neben solchen Tropfen mikroskopische Krystallisationen — meist deutliche und moosartige Formen — erkennbar. Die Lösung des Trimethylaminpikrates hinterliess deutlich krystallinischen Rückstand, meistens aus dreiseitigen Krystallplatten bestehend. (Vergl. auch §. 29).

§. **264.** Ich versuchte aus dem Mutterkorne nach diesem für Coniin empfohlenen Verfahren Reaction eines flüchtig amidischen Stoffes zu gewinnen. Der mit Salzsäure verdunstete Petroleumätherauszug hinterliess in der That Spuren eines krystallinischen Rückstandes, den Kaliumwis-

---

1) Philosoph. Transact. T. II, p. 422 (1861).
2) Arch. f. experm. Path. u. Pharmakol. Bd. 1, p. 397 (1874).
3) Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 78, p. 15 (1851).
4) Ib. Bd. 125, p. 71 (1863).

muthjodid, Phosphormolybdänsäure und Jod wenig trübten und der in wässriger Solution gegen Pikrinsäure nicht reagirte (vergl. auch §. 333).

§. 265. Aehnlich erging es mir bei einer Untersuchung des Bilsenkrautes. Die Anwesenheit eines flüchtigen Alkaloides, welche nach einigen früheren Arbeiten nicht ganz unwahrscheinlich war, liess sich nicht sicher beweisen. (§. 213).

§. 266. Wohl aber erhielt ich aus der Sarracinia purpurea, in welcher durch frühere Untersuchung von Björklund und mir [1]) ein flüchtiges Amid nachgewiesen war, krystallinischen Salzsäurerückstand, der mit Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid, auch mit Jod Niederschläge bildete.

§. 267. Leider hatte ich kein Mercurialin (§. 29, Anm.) zur Disposition, so dass ich mit diesem keine Experimente anstellen konnte.

§. 268. Dagegen aber sah ich mich durch die von Felletár [2]) publicirte Entdeckung eines flüchtigen Alkaloides in Capsicum annuum veranlasst, auch letztere Drogue nach der zum Aufsuchen des Coniins benutzten Methode zu verarbeiten. 30 Gramm des gepulverten spanischen Pfeffers lieferten mit schwefelsäurehaltigem Wasser einen Auszug, der in gewöhnlicher Weise weiter verarbeitet wurde und dem, so lange er sauer war, Petroleumäther geringe Mengen, Benzin und Chloroform reichlichere Quantitäten des scharfen, hautröthenden Weichharzes entzogen, welchem man früher den Namen „Capsicin" beigelegt hatte. Auch in den Amylalkohol ging dieser Stoff und ausserdem ein anderer über, welcher conc. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens allmählig (in 3—5 Stunden) röthlich färbte. Aus der sauren Lösung wurde aber kein alkaloidischer Stoff ausgeschüttelt. Ganz anders war es, wenn das mit genannten vier Lösungsmitteln und endlich nochmals mit Petroleumäther behandelte wässrige Fluidum alkalisch gemacht und wieder mit diesem ausgeschüttelt wurde. Nun nahm dieser letztere in der That ein coniinartig riechendes Alkaloid auf, von dem beim Verdunsten des Petroleumäthers geringe Mengen hinterblieben. Wurde der Petroleumäther auf mit Salzsäure benetzten Uhrgläschen verflüchtigt, so hinterliess er krystallinische Massen, welche von vornherein die kreuz- und dolchförmigen, mitunter auch würfel- und tetraëderförmigen Gestalten zeigten, wie sie den Zersetzungsprodukten des salzsauren Coniins und Nicotins zukommen. Die salzsaure Verbindung des Capsicumalkaloides wird durch Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuth- nnd Kaliumquecksilberjodid, durch Jodjodkalium, Goldchlorid deutlich, aber in verdünnter Lösung nicht durch Platinchlorid und durch Gerbsäure gefällt. Fröhde's Reagens färbt sich mit derselben nicht. Zur Unterscheidung des Alkaloides vom Coniin und Nicotin dürfte namentlich die Krystallform der salzsauren Verbindung brauchbar sein, zur Unter-

---

1) Pharm. Ztschr. f. Russl. Jahrg. 2, p. 317.
2) Vjschr. f. pr. Pharm. Bd. 17, p. 360.

scheidung vom Lobeliin das Verhalten gegen Fröhde's Reagens. Vom Anilin würde die Reaction desselben gegen Chlorkalk und Schwefelsäure — chromsaures Kali unterscheiden lassen. Ich zweifle nicht, die Erfahrung, dass Capsicumfrüchte beim Ausschütteln ihrer mit Schwefelsäure angesäuerten Auszüge mit Petroleumäther, Benzin etc. den scharfen Stoff, beim Ausschütteln der alkalisch gemachten mit Petroleumäther den alkaloidischen Bestandtheil abgeben, wird mit Vortheil zu analytischen Zwecken, z. B. zur Untersuchung von Schnäpsen etc. benützt werden können (§. 326).

§. 269. Wie schon früher gesagt worden, könnte durch die empfohlenen Ausscheidungsmethoden auch Anilin isolirt werden und dasselbe, insofern es ebenfalls flüssig ist, zu Verwechselungen mit Nicotin und Coniin verleiten. Mit letzterem theilt es die Wirkung auf Eiweiss nicht. Indessen ist auch der Geruch dieser drei amidischen Substanzen sehr verschieden. Es würde ferner das Anilin an seinen Reactionen gegen Chlorkalk und gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali leicht erkannt werden können. Vom Coniin könnte man dasselbe endlich auch durch den amorphen Salzsäurerückstand, den seine Petroleumlösung giebt, und durch seine Fällbarkeit mittelst Platinchlorid unterscheiden.

§. 270. Anilin. Von diesem Körper finden sich in Fabriken oft sehr beträchtliche Mengen in Vorrath [1]). In der Medicin hat man mitunter Gebrauch von Anilin, häufiger von dessen Salzen gemacht.

Hinsichtlich einer Zusammenstellung der in der Literatur niedergelegten Angaben über Vergiftungserscheinungen, die nach innerlichem Genusse von Anilin oder nach dem Einathmen von Anilindämpfen vorgekommen, verweise ich auf den schon oben citirten Aufsatz Bergmann's, sowie auf eine Arbeit von Sonnenkalb [2]); endlich eine Mittheilung Schuchardt's [3]).

Vergiftung von Menschen mit tödtlichem Ausgange ist meines Wissens bisher nicht beobachtet worden. Unter den Erscheinungen, die man bei der Section von mit Anilin vergifteten Thieren wahrgenommen, sind ebenfalls die Veränderung in den Lungen (lobäre Infiltrationen etc.) und die Blut-

---

[1]) Wenn schon beim Nitrobenzin angedeutet wurde, dass es in den technischen Etablissements und im Handel meist mit fremden Stoffen vermengt gewonnen werde, so gilt das auch von dem aus ihm bereiteten Anilin. Ich muss dahin gestellt sein lassen, ob nicht bei beiden Flüssigkeiten einzelne Unterschiede in der Wirkung, die man bei Versuchen mit verschiedenen Handelssorten beobachtete, von der grösseren oder geringeren Reinheit des Materials abhängen und namentlich ob nicht gerade einzelne jener verunreinigenden Stoffe bei Weitem stärker giftig wirken, als reines Nitrobenzin oder reines Anilin.

[2]) „Das Anilin und die Anilinfarben in toxicol. und medico-polizeil. Bezieh." Leipzig, Wiegand. 1864.

[3]) Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 20, p. 446, ferner Journ. de Pharm. et de Chem. T. 19, p. 341 u. 417 u. Rep. f. Ph. Bd. 23, p. 628.

fülle der dura mater beachtenswerth. Der Magen scheint meistens nur katarrhalisch, der Darm gar nicht afficirt zu werden [1]).

Eine Aufnahme des Anilins in die Blutbahn ist schon wegen der grossen Neigung dieser Substanz, in Wasser lösliche Salze zu bilden, leichter als beim Nitrobenzin. Einige der bisher mit dem Gegenstand beschäftigt gewesenen Experimentatoren sprechen von einem starken Anilingeruch des von vergifteten Thieren gesammelten Harnes [2]).

Weder eine coagulirende noch eine die Coagulation der Albuminate hindernde Wirkung des Anilins, aus denen man die Vergiftungssymptome hat erklären wollen (Sonnenkalb — Olivier und Bergeron), hat bisher unzweifelhaft festgestellt werden können. Letheby [3]), auch Turnbull glaubten, dass das Anilin theilweise an der Oberfläche des Körpers oxydirt werde. Ersterer meint, die purpurrothe Färbung, die er namentlich an den Lippen, Fingernägeln etc. mit Anilin Vergifteter wahrgenommen, daraus erklären zu können. Wenn Bergmann dieser Annahme nicht beipflichtet, so muss ich doch gestehen, dass ich mir die violette Färbung der Nägel und Haare, wie ich sie bei in Anilinfabriken beschäftigten Leuten gesehen, ferner die rothviolette Färbung, die, nach meiner Erfahrung wenigstens, der Schweiss einzelner in Anilinfabriken beschäftigter Personen zeigt, nur durch Annahme partieller Oxydation im Körper erklären kann. Ich glaube, dass man hier einen Unterschied machen muss zwischen der Inhibition einzelner Körpertheile mit wirklichem vom Anilin abstammenden Farbstoff und einer aus venöser Stauung entstandenen cyanotischen Färbung der Haut, die selbstverständlich neben einander vorkommen können.

§. **271.** Die Abscheidung [4]) des Anilins und der dasselbe häufig begleitenden Basen Toluidin und Pseudotoluidin könnte auch so versucht werden, dass man die fraglichen Objecte unter Zusatz von so viel Aetzkalilauge, dass dadurch alkalische Reaction herbeigeführt wird, der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterwirft. Da bei einer Destillation mit Schwefelsäure angesäuerter Objecte ein Uebergang des Anilins ins Destillat nicht zu befürchten steht, so kann der Versuch auf Anilin in dem Destillationsrückstande der Probe auf Nitrobenzin ausgeführt werden, den man nun wieder mit Wasser aufweicht und mit Kali übersättigt. Letheby lässt den Destillationsrückstand mit starkem Weingeist (90 %)

---

[1]) Ueber die Wirkungen des Methyl-, Aethyl- und Amylanilins findet sich eine Arbeit in den Compt. rend. T. 66, p. 1131.

[2]) Wenn ein solcher Geruch wirklich von Anilin herstammen soll, so muss der Harn entweder von Anfang an alkalisch reagirt haben, oder vorher in alkalische Gährung übergegangen sein. Auch stehen Wöhler's und Frerich's, auch Friedländer's (Nonnulla de experimento pharmacologico, Dorpati, 1852, p. 38) ältere Erfahrungen mit obiger Angabe in Widerspruch.

[3]) A. a. O.

[4]) Hierüber ist auch Jacquemin nachzulesen (Journ. de Pharm. et de Chem. T. 19, p. 341 u. p. 417), der das Anilin mit Aether aus Blut etc. ausschüttelte.

ausziehen, fällt aus der Tinctur fremde Stoffe durch Bleiessig und den Ueberschuss des letzteren durch schwefelsaures Natron. Er verdunstet dann auf ein kleines Volum und unterwirft den hier erhaltenen Rückstand der Destillation mit Kali. Im Allgemeinen lassen sich für diese Untersuchung dieselben Gesichtspunkte aufstellen, die wir bereits früher für Ammoniak und dessen Derivate erwähnt haben (§. 24 und 29).

Dem wässrigen Destillate, welches man in angegebener Weise bereitet, wird das Anilin, Toluidin etc., wo sie in grösserer Menge vorhanden waren, in Form öliger Tropfen, die auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmen, beigemengt sein. Kleinere Mengen können vom Wasser gelöst werden. Eine Behandlung mit Aether, besser Petroleumäther, wie sie auch für das Nitrobenzin empfohlen, liefert sowohl das gelöste, wie das ungelöst gebliebene Anilin (Toluidin etc.) des Destillates.

Uebrigens ziehe ich die Methode, welche zur Abscheidung aller bekannten flüchtigen Pflanzenalkaloide benutzt wird, vor.

§. **272.** Das Anilin hinterbleibt nach dem Verdunsten seiner Aetherlösung als farblose, häufiger als gelblich oder bräunlich gefärbte ölige Masse von unangenehmem Geruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. In Wasser ist es schwer löslich, mit Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen in allen Verhältnissen mischbar. Es siedet bei 182° C. — Reines Anilin verändert weder rothes noch blaues Lackmuspapier. Mit wässrigen organischen und unorganischen Säuren vereinigt es sich zu gut ausgebildeten Salzen, die meistens farblos sind. Aus den Lösungen des Zinkoxydes, Eisenoxyduls und Eisenoxydes, der Thonerde präcipitirt es die Oxydhydrate dieser Basen. An der Luft färbt es sich bald gelb, roth und braun, indem es endlich in einen harzartigen Körper übergeht. Bei Gegenwart einer Säure färbt es Fichtenholz gelb.

Die wässrige[1]) Lösung des reinen Anilins und seiner Salze wird durch Zusatz von einigen Tropfen Chlorkalklösung (oder eines anderen löslichen unterchlorigsaurem Salzes — unterchlorigsaurem Natron etc., auch mit einem Gemische von Salzsäure und chlorsaurem Kali) blau oder violettblau. Grenze der Empfindlichkeit 1 : 26000. Ein Ueberschuss des Reagens ist zu vermeiden. Die Farbe geht allmählig in schmutzigroth über. Säuren verändern in rosaroth. Emfindlicher noch ist die Nachweisung als erythrophenolsaures Natron §. 64. Durch Bromwasser wird nach Landolt aus Lösungen 1 : 69000 Anilin fleischroth gefällt (Toluidin aus concentrirten Lösungen gelb, später röthlich).

Anilin, in etwas Schwefelsäure gelöst, auf ein Platinblech gebracht, dieses zum positiven Pol einer Grove'schen Batterie gemacht, während ein Platindrath als negativer Pol in die Flüssigkeit taucht, nimmt eine bronceartige, blaue, oder, bei sehr wenig Anilin, eine blassrothe Farbe an. Während die Methode mittelst Chlorkalk etwa 0,0006 Grm. anzeigen soll, soll diese Reaction nach Letheby den Nachweis von 0,00003 Grm. gestatten.

In alkoholischer Lösung des Anilins bewirkt Quecksilberchlorid einen

[1]) Nicht die ätherische. Alkoholische wird nur blassroth.

weissen krystallinischen (oder doch bald krystallinisch werdenden) Niederschlag.

Goldchlorid und Platinchlorid geben resp. rothbraunen oder pomeranzengelben krystallinischen Niederschlag, von denen letzterer in Weingeist, auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether schwer löslich ist. Palladiumchlorid fällt ebenfalls pomeranzengelb.

Pikrinsäure fällt citronengelben Niederschlag, der in kochendem Alkohol löslich ist, beim Erkalten wieder auskrystallisirt (siehe auch §. 263).

§. **273.** Ist Anilin bei einer Vergiftung nachgewiesen, so bleibt die allerdings wohl meistens schwer zu lösende Frage, ob es in freiem Zustande, ob in Form eines Salzes in das Object gelangte. Diese Frage ist schon insofern wichtig, als die meisten Salze desselben entschieden weit weniger giftig sind, als das freie Anilin. Auch die §. 57 angedeuteten Beziehungen des Anilins zum Nitrobenzin wären, wie schon gesagt, nicht ganz aus dem Auge zu verlieren.

Bei einer Vergiftung mit Anilin würde es Bedeutung haben nachzuweisen, ob das Präparat rein oder mit Toluidin, Meta- und Pseudotoluidin gemischt war. Dass alle diese Basen miteinander abgeschieden werden, ist Oben angedeutet. Hier kommt es nun auf Reactionen an, durch welche das reine vom gemischten Präparate unterschieden werden kann. Indem ich hier auf die vorliegende Frage eingehe, halte ich mich vorzugsweise an die von Rosenstiehl mitgetheilten Erfahrungen. Es wird zunächst nochmals die Chlorkalkprobe ausgeführt. (Auf 1 Grm. Anilin circa 5 CC. einer Solution von 1,055 specifisches Gewicht). Schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser keine blaue Färbung an, wohl aber entzieht er braungefärbte harzige Zersetzungsproducte, welche die blaue Färbung der Solution verdecken oder doch beeinträchtigen können. Reines Pseudotoloidin wird, in derselben Weise mit Chlorkalk behandelt, gelb, der gelbe Stoff geht beim Schütteln mit Aether in diesen über, schüttelt man den abgehobenen, gelb gefärbten Aether mit säurehaltigem Wasser, so färbt sich dieses prachtvoll violettroth. Toluidin giebt bei beiden Versuchen negative Resultate. Hat man ein Gemenge von Anilin und Pseudotoluidin, so verfährt man wie bei der Untersuchung des reinen Anilins. Die blaugefärbte wässrige Flüssigkeit wird mit Aether geschüttelt und dieser nach einiger Zeit wieder abgehoben. Enthielt das Gemenge wirklich Pseudotoluidin, so muss nun bei Behandlung des Aethers mit saurem Wasser die früher beschriebene violettrothe Färbung seines Oxydationsproduktes hervortreten.

Anilin und Pseudotoluidin, in Schwefelsäure gelöst, werden, wenn man sie mit Mangansuperoxyd, chromsaurem Kali etc. zusammenbringt prachtvoll blau. Reines Toluidin giebt diese Färbung ebenfalls nicht. Nach Rosenstiehl's Untersuchungen ist die beste Concentration der Schwefelsäure diejenige des Dihydrates = $S\Theta^4H^2 + H^2\Theta$. Doch habe ich mich überzeugt, dass auch wasserreichere Säuregemische zum Zustandekommen der Reaction noch tauglich sind. Während das gewöhnliche (Mono)hydrat

der Schwefelsäure beim Anilin die Färbung nicht befriedigend liefert, lassen Mischungen von $S\Theta^4H^2$ mit je 1, 2, 3, 4 und 5 Aequivalent $H^2\Theta$ dieselbe eintreten.

Bekanntlich ist oftmals die Rede davon gewesen, dass die Reaction des Anilins gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali zu Verwechselungen mit dem Strychnin veranlassen können. Ich kann diese Befürchtung nicht theilen. Abgesehen von den sonstigen Unterschieden will ich bemerken, dass nach meinen Erfahrungen die Verdünnung der Schwefelsäure, bei der noch die Reaction des Strychnins hervortritt, diejenige von 1 Aeq. $S\Theta^4H^2$ zu 4 Aeq. $H^2\Theta$ ist. Mit einer Mischung von $S\Theta^4H^2 + 5H^2\Theta$ habe ich sie nicht mehr eintreten sehen. Sodann ist zu bemerken, dass in der Schwefelsäurelösung des reinen Strychnins auch die kleinste Menge von Kaliumchromat die charakteristische Färbung momentan eintreten lässt, während in der entsprechenden Anilinsolution erst auf Zusatz grösserer Mengen des Oxydationsmittels die Reaction allmählig (innerhalb einer bis mehrerer Minuten) sich entfaltet. Während dann aber die schön und rein königsblaue Färbung des Anilins lange Zeit, selbst stundenlang unverändert bleibt, macht die mehr violettblaue des Strychnins sehr schnell einem Violettroth und später reinem Roth Platz. Auf Zusatz von 2—3 Vol. Wasser wird die blaue Lösung des Anilinfarbstoffes violett und dann schnell kirschroth, auch diese Färbung bleibt recht lange unverändert. Der blauviolette Strychninfarbstoff wird unter solchen Umständen sofort entfärbt, das Gemisch behält nur noch eine blassgelbliche Farbe.

Eine kalte Lösung von reinem Toluidin in Schwefelsäurehydrat wird, selbst wenn nur geringe Mengen der Base anwesend sind, auf Zusatz einer Spur reiner Salpetersäure intensiv blau, nach einer Minute violett, dann roth. Reines Anilin und Pseudotoluidin werden unter diesen Umständen nicht gefärbt. Ist aber nur eine Spur eines Chlorides oder eines chlorsauren Salzes zu gleicher Zeit anwesend, so tritt Färbung ein. Auch hierdurch unterscheiden sich nach meiner Erfahrung die drei Basen von Strychnin, welches sich unter diesen Umständen nicht färbt. Gemenge von Toluidin mit wenig Anilin oder Pseudotoluidin werden durch Schwefelsäure und reine Salpetersäure blutroth bis violettblau. Bekanntlich hat Braun vor einigen Jahren auf diese Reaction hin eine Methode der Nachweisung kleiner Mengen Salpetersäure und deren Salze basirt. Er mischt die auf letztere Substanzen zu prüfende wässrige Lösung mit etwas schwefelsaurer Lösung von Anilin und schichtet darunter reine conc. Schwefelsäure. An der Berührungsfläche tritt sogleich eine violette oder rothe, bald orange Färbung ein. Es muss hier durchaus das käufliche d. h. unreine Anilin des Handels genommen werden. Uebrigens giebt auch salpetrige Säure und wie Böttcher[1]) später gezeigt hat, auch Chlorsäure und ihre Salze unter solchen Bedingungen eine

[1]) Neues Repert. f. Pharm. Bd 17, p. 570.

der Salpetersäure entsprechende Reaction. Auch wenn man bei dem Versuche mit Salpetersäure anstatt der Anilin- eine Strychninlösung nimmt, zeigt sich, wie ich bemerken will, nach dem Unterschichten von Schwefelsäure die Berührungsfläche nicht oder doch nur äusserst schwach gelblich gefärbt. Dagegen sieht man wieder beim Brucin die Färbung eintreten.

Metatoluidin giebt ein sehr schwerlösliches Nitrat und Chlorid.

§. 274. Als Corpus delicti kann eine Probe des nach dem Verdunsten der Aetherlösung hinterbliebenen Anilins eingeliefert werden.

Colchicin.

§. 275. Der wirksame Stoff der Colchicumknollen und Colchicumsamen (von Colchicum autumnale L.), die beide in der Medicin angewendet werden (Vinum, Acetum Colchici, Tinctura Colchici tuberum etc.). In den sogenannten Hermodactylen habe ich kein Colchicin aufgefunden.

Eine Vergiftung mehrerer Personen mit Colchicumwein ist vor mehreren Jahren in Berlin vorgekommen. Eine Beschreibung der dabei beobachteten Symptome siehe Archiv für Pharmacie, Bd. 131, p. 1 [1]). Auch bei mit Colchicin vergifteten Thieren zeigen sich ähnliche locale Wirkungen wie beim Aconitin etc. Die Resorption erfolgt langsam, ein nicht geringer Antheil bleibt im Darme und wird mit den Faeces entfernt. Das ins Blut gelangende Gift wird theilweise durch den Harn excernirt. Da die Wirkungen des Colchicins sich nur langsam entfalten, wird man oft nach dem Tode das Alkaloid nicht mehr im Magen, Blute, der Leber, antreffen. Dickdarm, Faeces, Harn, Nieren gewähren einer Untersuchung die meisten positiven Aussichten. [2])

§. 276. Das Colchicin geht theilweise schon aus der sauren wässrigen Lösung in Benzin, Aether, Chloroform und Amylalkohol (nicht in Petroleumäther) über, schliesst sich also insofern an das Caffein etc. an, doch scheint die Extraction wenigstens durch einige dieser Lösungsmittel (Aether) nicht vollständig erreicht zu werden. Wenn auch der Uebergang aus der sauren Flüssigkeit in Amylalkohol oder Chloroform leichter erfolgen mag, als in Benzin, so möchte ich doch zur Benutzung des letzteren rathen, da dasselbe nicht so viele fremde Stoffe lösen wird. Sollte einmal ein kräftiger wirkendes Lösungsmittel indicirt sein, so nehme man Chloroform. Einige fremde Substanzen kann man zuvor durch Ausschütteln mit Petroleumäther fortschaffen. Beim Verdunsten der betreffenden Lösungen hinterbleibt Colchicin als gelblich gefärbte amorphe

---

[1]) Ueber andere Vergiftungen siehe Husemann's Toxicologie, auch namentlich noch das später erschienene Supplement zu derselben. Berlin, Reimer, 1866.

[2]) Vergl. „Beitr. z. gerichtl. Chem." p. 79 u. Speyer „Beitr. z. ger. chem. Nachweis v. Colchicins". Dissert. Dorpat 1870.

Masse. In manchen Fällen wird man direkt diesen Rückstand benutzen können, um die nöthigen Indentitätsreactionen anzustellen.

§. 277. Bei dem oben erwähnten Berliner Vergiftungsfalle bediente sich Wittstock folgenden Verfahrens, um das Gift abzuscheiden. Der Mageninhalt wurde mit grossen Mengen Alkohols, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, gemischt, gut durchgeschüttelt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat bei 37° zur Syrupsdicke abgedunstet. Der Verdunstungsrückstand wurde in destillirtem Wasser gelöst, das abgeschiedene Fett etc. abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig abgedunstet, aus dem hier bleibenden Residuum fremde Stoffe durch Zusatz von Alkohol und Filtration abgetrennt und zur Syrupconsistenz verdunstet. Die syrupdicke Flüssigkeit wurde in destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt, bis auf 30 Grm. abgedunstet, 2 Grm. gebrannte Magnesia zugesetzt und 90 Grm. Aether zugefügt. Nach hinreichender Einwirkung des Aethers wurde dieser wieder abgehoben und an der Luft der freiwilligen Verdunstung überlassen. Auch der hier bleibende Rückstand wurde noch einmal in Wasser aufgenommen, die Lösung des Alkaloides von ungelöst gebliebenen Fetten abfiltrirt, das Filtrat verdunstet. Der Rückstand gab die für Colchicin wichtigen Reactionen mit Gerbsäure, Platinchlorid, Jodtinctur etc.

Schacht hat bei derselben Gelegenheit aus Tinctura seminum Colchici das Alkaloid nach der Stas'schen Methode in Form eines gelben firnissartigen Rückstandes erhalten, der die für Colchicin charakteristischen Eigenschaften besass (jedenfalls aber grossen Verlust gehabt).

§. 278. Von den Eigenschaften des Colchicins sind folgende hervorzuheben:

Es wird beim Verdunsten von alkoholischer und ätherischer Lösung meist als gelblich harzige Masse erhalten, aus wasserreichem Weingeist soll es in kleinen mikroskopischen Nadeln hervorgehen. Bei 130° erweicht, bei 140° schmilzt es, ohne Wasser abzugeben, zu brauner, erkaltet, glasiger Masse. In Wasser löst es sich langsam, aber in jedem Verhältnisse zu neutral reagirender Lösung. Es löst sich leicht in Weingeist. Reines Colchicin soll sich nach Hübler nicht, nach Geiger und Hesse leicht in Aether lösen[1]). Nach meinen Erfahrungen ist es, wie gesagt, auch in Benzin, Amylalkohol und Chloroform, aber nicht in Petroleumäther löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen, die Solutionen werden langsamer oder schneller intensiv gelb gefärbt, indem eine Zersetzung stattfindet. Kochen mit verdünnten Säuren, auch längere Einwirkung von Barytwasser in zugeschmolzenen Glasröhren bildet Colchicein[2]). Concentrirte Kalilauge liefert in der Hitze braune harzige Substanz.

Die charakteristischen Reactionen des Colchicins sind schon unter der Rubrik Gruppenreactionen mitgetheilt worden. Das Verhalten gegen

---

1) Aus diesen und anderen Widersprüchen geht hervor, dass Hübler, von dem die neueste Arbeit über diesen Gegenstand vorliegt (vergl. Pharm. Zeitschr. für Russl., Jahrg. 4, p. 245), mit einer ganz anderen Substanz zu thun hatte, als die früher mit diesem Gegenstand beschäftigten Autoren (Geiger und Hesse, Annal. de Pharm., Bd. 7, p. 274. — Walz, Neues Jahrb. f. Pharm., Bd. 16, p. 1 u. A.).

2) Von einigen Seiten ist behauptet, dass das Colchicein in der Colchicumpflanze fertig gebildet vorkomme; Hübler bestreitet dies.

rauchende[1]) und von salpetriger Säure freie Salpetersäure, gegen Schwefelsäure und Erdmanns Reagens, ist besonders beachtenswerth.

Die Gelbfärbung mit Schwefelsäurehydrat tritt noch bei $^1/_{20}$ Milligramm deutlich hervor. Schwefelsäuredihydrat wirkt noch bei $^1/_{10}$ Milligramm gelbfärbend, Trihydrat bei $^1/_5$ Milligramm und Tetrahydrat bei $1^1/_2$ Milligramm.

Die Farbenreaction mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. war bei $^1/_5$ Milligramm noch deutlich (Verlauf ca. 8 Minuten), bei $^1/_{10}$ spurweise erkennbar. Rauchende Salpetersäure gab schon bei $^1/_5$ Milligramm schwache, bei $^3/_{20}$ Milligramm keine Reaction mehr, auch war die Dauer bei grösseren Colchicinmengen nicht so lang, als wenn Säure von 1,4 angewendet wurde. Säure von 1,3 spec. Gew. gab gleichfalls die Reaction nicht so befriedigend, als die von 1,4. Die gelbgewordene Lösung in Salpetersäure färbt sich mit Kali roth (Struve).

Wurden Colchicinproben je in $^1/_2$ CC. Schwefelsäurehydrat gelöst und nach 24stündigem Stehen unter einer Glasglocke je mit einem Tropfen Salpetersäure von mindestens 1,3 spec. Gew. versetzt, so wurde die Flüssigkeit sogleich grün, dann blau, violett und endlich blassgelb. Bei $^1/_{10}$ Milligramm war die Reaction deutlich erkennbar. Uebrigens ist es nicht nöthig, mit der Schwefelsärre so lange stehen zu lassen.

Gerbsäure fällt noch $^1/_5$ Milligramm Colchicin in Lösungen 1:2500. Der Niederschlag ist in Essigsäure leicht löslich.

Goldchlorid fällt 0,5 Milligramm in Lösungen von 1:1000,

Platinchlorid noch nicht in Solutionen von 1:125.

Jodjodkalium lieferte noch Präcipitate mit Lösungen von 1:2500, ja selbst noch spurweise bei 3:10000.

Kaliumwismuthjodid fällt $^3/_{20}$ Milligramm in einer Verdünnung 3:10000 sehr deutlich.

Durch Phosphormolybdänsäure werden noch $^3/_{20}$ Milligramm, gleichfalls in Lösungen 3:10000, präcipitirt. Der Niederschlag verhält sich gegen Salpetersäure wie reines Colchicin (Struve).

Kaliumkadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure und Ferrocyankalium fällen nicht oder doch erst in sehr concentrirten oder stark sauren Solutionen[2]).

Chlorwasser bringt in den wässrigen Lösungen des Colchicin gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammonik mit orange Farbe löst. Eine 6proc. Carbolsäurelösung bewirkt nach Hager weissen, in Säuren löslichen Niederschlag.

Dosen von 4 Milligramm wirkten bei der Rana temporaia (Winter 1869—70) bei subcutaner Application wenig; 10 Milligramm brachten

---

[1]) Auch Colchicein färbt sich mit diesem Reagens dunkel violett, später gelb.

[2]) Lösungen des Colchicins in Wasser werden nach Struve unter Einfluss des Tageslichtes ziemlich schnell zersetzt, so dass sie keine Alkaloidreactionen mehr geben.

erst in 18^h und ohne charakteristische Symptome den Tod. Joly beobachtete ebenfalls erst nach 1—5 Ctgr. die im 4 fachen Gew. Wasser gelöst waren, von fibrillären Muskelzuckungen begleiteten Tetanus. Vielleicht, dass man bei kleineren Säugethieren oder Vögeln mehr ausrichten könnte.

§. **279.** Das Colchicin kann von Caffein, Cubebin, Veratrin, Delphinin etc. schon durch seine Farbe unterschieden werden. Ebenso durch sein Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak, und gegen rauchende Salpetersäure. Das augenblicklich über diesen Stoff Bekannte genügt nicht, um darauf hin Vorschläge zur Trennung von den genannten Alkaloiden machen zu können.

Solanin.

§. **280.** Dieser giftige Bestandtheil der Kartoffelkeime kann auch in den Früchten des Nachtschattens (Solanum nigrum L.) und Theilen anderer Solanumarten (z. B. Lycopersicum) angenommen werden. Ueber die chemische Natur dieser Substanz sind verschiedene Meinungen verbreitet. Während ein Theil der Chemiker sich der Ansicht O. Gmelins anschliesst, dass das Solanin stickstofffrei, also kein Alkaloid sei, hält ein anderer, und an ihrer Spitze Zwenger, daran fest, dass der Stoff, wenn auch geringen, Gehalt an Stickstoff besitze. Zwenger hat das Solanin in zuckerartige Substanz und das (nach ihm ebenfalls stickstoffhaltige) Solanidin gespalten. Wenn man auch diesen Umstand herbeigezogen hat, die Alkaloidnatur des Solanins zu läugnen und es in die Gruppe der Glycoside einzuordnen, so muss es doch durchaus vereinbar erscheinen, dass ein alkaloidischer Stoff zugleich Glycosid sei.

Da nur in demjenigen Stadium, in welchem die Kartoffeln keimen und vorzugsweise in den Keimen selbst dasjenige Quantum von Solanin vorhanden, welches nothwendig ist, um schädliche Einflüsse auf Menschen und Thiere auszuüben [1]), so ist es erklärlich, dass Vergiftungen mit diesem Stoffe selten beobachtet worden sind. Jedenfalls liegen auch noch keine befriedigenden Studien über seine Wirkungsweise vor [2]). So viel ist aber beachtenswerth, dass einzelne Thiere gegen das Solanin immun zu sein scheinen, man darf deshalb, wenn man einmal im Mageninhalte von Haus-

---

[1]) In der Solanum Dulcamara L. und dem von dieser Pflanze dem Arzneischatze gelieferten Stipit. Dulcamarae ist der Gehalt von Solanin, wenn überhaupt ein solcher schon unzweifelhaft angenommen werden darf, so gering, dass sie hier kaum Beachtung finden können. Ueber das in der Dulcamara vorhandene Dulcamarin habe ich keine Erfahrungen sammeln können. Nur soviel will ich hier sagen, dass man aus ammoniakalisch gemachten Auszügen der Dulcamara durch Amylalkohol (nicht Benzin und Petroleumäther) einen alkaloidischen Stoffe gewinnen kann, der aus seinen Solutionen durch die gewöhnlichen Fällungsmittel niedergeschlagen wird und der sich in Fröhde's Reagens gelb und dann roth löst.

[2]) Vergl. darüber bei Husemann u. A.

thieren dasselbe nachweisen kann, nicht ohne Weiteres auf Vergiftung mit diesem Stoffe schliessen.

§. **281.** In Bezug auf die chemische Abscheidung des Solanins ist besonders auf die Leichtigkeit hinzuweisen, mit der sich der Körper durch verdünnte und concentrirte Säuren spalten lässt. Schon kalte verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegen langsam zu Zucker und Solanidin [1]), während kalte concentrirte Salzsäure Solanicin giebt. Kochen mit verdünnten Alkalilaugen erträgt das Solanin ohne Zersetzung. Ausserdem kann man das Solanin als leicht löslich in den meisten sehr verdünnten Säuren (und demnach auch die Salze desselben als löslich) ansehen, während das freie Alkaloid in Wasser fast unlöslich genannt werden muss. Es würde zwar bei der Abscheidung aus Kartoffelkeimen nicht nöthig sein, diese zunächst mit säurehaltigem Wasser zu extrahiren, weil der Saft derselben an und für sich sauer reagirt, dagegen wird bei gerichtlich-chemischer Prüfung solcher Objecte, die neutral oder alkalisch reagiren, nicht zu vermeiden sein, dass man kurze Zeit mit Wasser und unter Zusatz von so viel Säure, dass gerade eine deutlich saure Reaction eingetreten, macerirt [2]), auch wohl die Maceration noch ein zweites und drittes Mal in derselben Weise wiederholt. Jedenfalls muss die Säure in möglichst geringem Ueberschusse vorhanden sein und Wärme sowie längere Dauer der Maceration vermieden werden. Der wässrige Auszug, dessen Volum nicht zu gross sein möge, wird, nachdem er mit Kalk (besser Magnesia) neutralisirt worden, auf ein kleines Volum gebracht, und nachdem er erkaltet ist, filtrirt, der Rückstand auf dem Filter mit Alkohol ausgekocht und kochend heiss filtrirt. Sind irgendwie grössere Mengen des Alkaloides vorhanden, so wird beim Erkalten der alkoholische Auszug gelatiniren. Auch warmer Amylalkohol nimmt nach meiner Erfahrung das Solanin zu vollkommen dünnflüssiger Lösung auf, die aber beim Erkalten so stark gelatinirt, dass bei einem Verhältnisse von mindestens 1—2000 das Gefäss mit der Gelatine ohne zu verschütten umgedreht werden kann. Aus weniger concentrirten Lösungen in gewöhnlichem Weingeist sowohl als in Amylalkohol scheidet es sich bei langsamem Erkalten mitunter in deutlichen Krystallnadeln ab. Ich muss auf dieses eigenthümliche Verhalten des Solanins gegen Aethyl- und Amylalkohol ganz besonders Gewicht legen, da es in dieser ausgesprochenen Weise bei keinem einzigen in diese Klasse gehörigen Gifte vorkommt [3]). Auch das Solanidin

---

[1]) Vergl, Kromayer im Arch. d. nordd. Apothekervereins. Bd. 104, p. 113.

[2]) Es sei denn, dass man von vornherein das Object unter Zusatz von Magnesia eintrocknen und den trocknen Rückstand später mit kochendem Weingeist ausziehen wollte. Dabei würden dann allerdings sehr viel fremde Stoffe sich beimengen.

[3]) Kletzinsky macht auch (a. a. O.) darauf aufmerksam, dass Solaninlösung in Wasser sehr bald gelitinirt, falls man sie mit Ueberschuss von Ammoniak, etwas salpetersaurem Silberoxyd und Aetznatron, jedoch alle in solchen Mengen versetzt, dass anfangs kein Niederschlag entstehe.

theilt diese Eigenschaft, die Erscheinung würde also auch dann beobachtet werden, falls ein Theil oder alles Solanin durch Einfluss von verdünnten Säuren (auch der saure Magensaft dürfte als eine Substanz bezeichnet werden, die die Spaltung zu Solanidin und Zucker zu bewirken vermag) zerlegt wurde.

Ich habe mich überzeugt, dass eine saure Lösung von Solanin in verdünnter Schwefelsäure beim Schütteln mit Benzin nur Spuren an dieses abgiebt (vielleicht waren diese Spuren bereits entstandenes Solanidin, welches — nach den Versuchen Kromayer's zu urtheilen — in Benzin löslich ist. Helwig fand reines Solanin ebenfalls in Benzin ganz unlöslich). Auch aus der mit Ammoniak übersättigten wässrigen Lösung geht das Solanin nicht in Benzin über und ebensowenig aus sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen in Chloroform oder Petroleumäther. Aether nimmt aus alkalischer Lösung kleine Mengen (Solanidin?). Dagegen wird der alkalischen Lösung durch heissen Amylalkohol Solanin entzogen. Man ersieht hieraus, dass bei Befolgung der für viele Alkaloide empfohlenen Abscheidungsmethode eine Verwechselung mit Solanin nicht zu befürchten steht.

§. **282.** Nur bei der für Morphin empfohlenen Modification dieser Methode wird das Solanin in gleicher Weise wie das Morphin isolirt[1]). Das so verschiedenartige Verhalten beider, wo sie in alkoholischer und amylalkoholischer Solution vorliegen, ferner ihre verschiedenen Reactionen gegen die früher besprochenen Gruppenreagentien machen eine Verwechselung beider fast unmöglich. Insoweit gleicht Solanin dem Morphin, als es in Aether unlöslich ist, doch ist wiederum für ersteres die so leichte Spaltbarkeit zu Solanidin beachtenswerth. Das durch Behandlung mit mässig concentrirter Salzsäure entstehende Solanidin ist in Aether leicht löslich, das beim Eindampfen mit Salzsäure aus Morphin sich bildende salzsaure Morphin ist in Aether unlöslich[2]).

Dass die Spaltung des Solanins zu Solanidin bei letzterem Versuche vollendet sei, erkennt man an der Löslichkeit in Aether, auch an der Unlöslichkeit des Solanidins in concentrirter Salzsäure (die allerdings auch salzsaures Morphin schwer löst). Auch das zweite bei der Spaltung des Solanins entstehende Product, der Zucker, kann dazu dienen, die Gegenwart des Alkaloides wahrscheinlich zu machen, wenn man ihn durch seine reducirende Wirkung auf alkalische Kupferlösung etc. constatirt.

§. **283.** Das Solanin wird, wie aus den oben angestellten Erörterungen schon theilweise hervorgeht, durch Verdunsten seiner Lösungen theils amorph,

---

1) Dass dem so ist, davon konnte ich mich bei Untersuchung des Mageninhaltes von Schweinen überzeugen, welche letztere unter verdächtigen Umständen gestorben waren. Nachdem ich fast den ganzen im §. 161 beschriebenen Gang durchgemacht hatte, ohne ein Alkaloid zu finden, erhielt ich schliesslich mit Amylalkohol einen alkaloidischen Rückstand, den ich als Solanin erkannte.

2) Vergl. auch Selmi in den Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 7, p. 80.

theils krystallinisch erhalten und zwar in letzterem Falle in langen nadel- oder haarförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 235° C. Dass es nach Helwig leicht sublimirt werden kann, ist schon früher gesagt; sein Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzin, Petroleumäther, Chloroform und verdünnte Säuren ist schon oben erörtert worden, auch bereits mitgetheilt, dass es durch Kalk, Magnesia, Ammoniak, Alkalihydrate etc. aus den wässrigen Lösungen seiner Salze präcipitirt wird (gelatinös). Der Geschmack des Solanins ist bitter, etwas brennend, seine Reaction schwach alkalisch. Seine Salze sind in Wasser löslich, unbeständig, (beim Erwärmen scheiden sie meistens Solanin ab), sauer reagirend, auch in Alkohol leicht, in Aether aber schwer löslich.

Nach Clarus soll Solanin mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali sich vorübergehend hellblau und dann grün färben, eine Reaction, die aber hinsichtlich der Empfindlichkeit lange nicht mit derjenigen des Strychnins concurriren kann.

Nach Helwig giebt eine Spur Solanin, mit ganz verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) gelöst und auf dem Objectträger nicht völlig zur Trockne verdunstet, einen krystallinischen Rückstand (vierseitige Säulen). Wird diese noch feuchte Masse allmählig erwärmt, so färbt sie sich leicht roth, später purpur-, endlich braunroth. Beim Erkalten wird die Masse violett, dann schwarzblau, endlich grün. In der gefärbten Masse lässt das Mikroskop farblose Krystalle erkennen. Trägt man in ein noch warmes Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und conc. Schwefelsäure Solanin ein, so färbt sich das Gemisch dauernd roth, Morphin verhindert nach Bach die Reaction nicht. Auch mit Phosphor- und Arsensäure soll nach Selmi Solanin roth werden.

Auf das Verhalten gegen Schwefelsäure allein und Schwefelsäure-Bromwasser will ich hier nochmals hingewiesen haben. Gesättigte Lösung von Jod in reinem Wasser, die an sich hellbräunlich gefärbt ist, wird nach Otto mit verdünnten Solaninlösungen dunkelbraun. Zu den früher schon erwähnten Reactionen des Solanins fügt Hagen noch die Bemerkung hinzu, dass Pikrinsäure und Gerbsäure diesen Körper zwar aus neutralen Lösungen nicht, wohl aber aus angesäuerten fällen. Kocht man das Solanin mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so fällt nach der Filtration Phosphormolybdänsäure einen Niederschlag, welcher von Ammoniak blau gefärbt und theilweise gelöst wird.

Selmi behauptet, dass geringe Mengen von Platinchlorid purpurroth färben, ebenso Phosphorsäure und Molybdänsäure und bromirte Bromwasserstoffsäure, die aber auch beim Verdunsten der Lösung nadelförmige Krystalle liefert.

§. 284. Das Solanidin ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln oder (aus Aether) in vierseitigen Prismen. Schmelzpunkt 200° C. Es sublimirt bei raschem Erhitzen theilweise ohne Zersetzung. Geschmack bitter', Reaction etwas stärker alkalisch als Solanin, giebt besser ausgebildete (theilweise krystallinische) Salze als Solanin. Die alkoholische salzsaure Lösung wird durch Platinchlorid gefällt. Analoge Reaction als die oben beschriebene der Schwefelsäure gegen Solanin tritt auch bei Anwendung von Solanidin ein (mehr oder minder rein roth). Schon bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure kann man sowohl aus Solanin als aus So-

lanidin eine vorübergehend röthlich-blaue Lösung erlangen, die besonders auf Zusatz von etwas Alkohol deutlich gefärbt erscheint.

Anhang.

Ueber Anilinfarben.

§. 285. **Anilinfarben** oder Theerfarben nennen wir eine Anzahl rother, blauer und violetter [1]) Verbindungen, die man neuerdings aus dem Anilin darstellen lernte, und die ihrer lebhaften Farben halber bald eine weite Verbreitung gefunden. Im Handel kommen diese Farben, je nach der bei der Bereitung der eingehaltenen Methode und der dadurch bedingten Nuance in ihrer Färbung, wiederum unter sehr verschiedenen Bezeichnungen vor. So sind die wichtigeren Namen für das Anilinroth: „Fuchsin, Rosein, Magenta-, Solferino-, Lyoner-Roth“; für Anilinviolett: „Violin, Purpurin, Violet de Parme“; für Anilinblau: „Cyanin [2]), Mülhäuser- und Lyonerblau“.

§. 286. Was die Wirkung dieser Stoffe auf den thierischen Organismus angeht, so sind wir über dieselbe, d. h. die der wichtigeren, ungenügend und über diejenige der selteneren (gelben, braunen etc.) zum Theil gar nicht unterrichtet. Es muss hier zunächst darauf hingewiesen werden, dass der grösste Theil aller hier vorliegenden Farben mit Hülfe giftiger Metallverbindungen [3]) (des Arsens, Quecksilbers, Zinns etc.) bereitet wird und dass die Mehrzahl der im Handel vorkommenden Sorten nicht geringen Rückhalt desjenigen Metalles zeigt, welches bei seiner Darstellung angewendet worden. Einzelne rothe Farben können geradezu als arsensaures Salz des Rosanilins bezeichnet werden. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, einzelne Anilinfarben herzustellen, die kein giftiges Metall enthalten, die sogenannten „giftfreien Anilinfarben“. Da diese letzteren theurer, als die gewöhnlichen Sorten sind, darf es nicht Wunder nehmen, wenn nicht überall, wo man Anilinfarben zum Färben von Liqueuren, Confituren etc. benutzt, solche unschädliche Sorten gewählt werden. Es würde also zunächst, wo man bei einer gerichtlichen Untersuchung die Anwesenheit von Anilinfarben annehmen kann, zu prüfen sein, ob von den bei der Darstellung benutzten Metallen anwesend sind. Abgesehen von der Möglichkeit einer Vergiftung durch diese, hat man nun aber auch hie und da behauptet, dass die Anilinfarben als solche

---

[1]) Ziemlich weite Verbreitung haben bisher auch das Anilingelb (Chrysanilin), Anilinorange, Anilingrün (Dalleochin), Anilinbraun (Havanabraun) und Anilinschwarz gefunden.

[2]) Nicht zu verwechseln mit einer aus Chinolin dargestellten, ebenso benannten blauen Farbe, deren Einführung in die Praxis aus dem Grunde misslang, weil diese Substanz ausserordentlich unbeständig ist.

[3]) Diese sind denn auch vorzugsweise die Ursache, wenn die Abfälle von Theerfarben-Fabriken sich mehrfach so äusserst gesundheitsnachtheilig erwiesen haben.

schädliche Wirkungen ausüben. Wenn nun auch Sonnenkalb für eine Anzahl dieser Farben nachgewiesen, dass sie unschädlich sind, so liegen doch andererseits Erfahrungen Bergmann's u. A. vor, bei denen nicht alle im Handel vorliegenden (metallfreien) Theerfarben als gefahrlos für die Gesundheit erkannt wurden. Ob, wie es wahrscheinlich, eine gesundheitsgefährliche Aeusserung derselben durch fremde Verunreinigungen des Farbstoffes (hie und da könnte auch vielleicht unzersetztes Anilin vorhanden sein) bedingt sei, oder ob die Wirkung dem Farbstoffe selbst innewohne, ist hier ganz gleichgültig, so lange wie wir es nicht vollständig in unserer Hand haben, alle diese Farbstoffe in unschädlicher Form darzustellen und so lange wir nicht sicher sind, dass nur unschädliche Sorten im Handel existiren, hat der Gerichtsarzt und Chemiker Veranlassung, bei vorkommenden Vergiftungen sie im Auge zu haben.

§. 287. Glücklicherweise sind die Eigenschaften dieser Stoffe so charakteristisch, dass sie wohl kaum einmal übersehen werden können. Ihre intensiven Färbungen, die sie dem Inhalte des Magens und Darms, den Faeces, dem Harne und Schweisse mittheilen, werden schon in der Mehrzahl der Fälle keinen Zweifel aufkommen lassen. Grössere Schwierigkeiten wird es haben, den Farbstoff aus diesen Gemengen wieder vollständig abzuscheiden. Denn wenn auch alle hier vorliegenden Farben in Alkohol löslich sind, so würden bei einer Extraction des Objectes mit dieser Flüssigkeit auch viele fremde Stoffe aufgenommen werden, von denen nach Verdunstung des Weingeistes aus dem Rückstande nur ein Theil mittelst Wasser fortgeführt werden könnte [1]), und es würde ferner ein Theil der Substanz an den gleichzeitig im Objecte vorhandenen organischen Stoffen so fest haften, dass selbst kochender Alkohol sie nicht davon trennen könnte. Gleiches gilt vom Amylalkohol, der namentlich Anilinroth aus Confituren etc. auszieht. Aus mit Fuchsin gefärbter Wurst hat Reichardt den Farbstoff mit Alkohol isoliren können. Zur Unterscheidung von Blutfarbstoff dient die Entfärbung, welche Säuren und Alkalien in weingeistiger Fuchsinlösung bewirken. In mit Fuchsin gefärbten Zuckersäften sah Puscher sich Wolle bleibend rosa färben, während aus dieser der Farbstoff der Früchte durch Wasser wieder ausgewaschen werden konnte. Die grösste Schwierigkeit wird es machen, nachzuweisen, dass der vorliegende Farbstoff wirklich ein giftiger genannt werden kann. Physiologische Versuche an Thieren werden hier meistens nur dann möglich sein, wenn von der Substanz, die angeblich zur Vergiftung gedient hat, ein Rest geblieben, den man zu diesen Versuchen verwenden kann. Allerdings würde auch hier eventuell die Frage bleiben, ob das vermeintliche Gift bei Menschen ebenso wirke, als bei dem Versuchsthiere. Die Identität der abgeschiedenen Probe mit einer der im

---

[1]) Mit Ausnahme des sog. Perkin'schen Violetts und einer Modification des Anilinblaues, sind die rothen, violetten und blauen Anilinfarben in Wasser unlöslich.

Handel zugänglichen Anilinfarben kann mitunter durch die spektroskopische Vergleichung annähernd gleich concentrirter Lösungen nachgewiesen werden [1]).

§. **288.** Hierzu kann ich nun auf Grundlage neuerer Versuche, die ich in den „Beiträgen zur gerichtl. Chemie“ niedergelegt habe [2]), behaupten, dass schon bei Digestion der gewöhnlichen Untersuchungsobjecte mit schwefelsäurehaltigem Wasser Auszüge gewonnen werden, die einen Theil der Farben enthalten und aus denen derselbe durch ähnliche Schüttelversuche, wie ich sie zur Untersuchung auf Alkaloide anwende, zu isoliren ist. Indem ich auf die eben citirte Beschreibung meiner Versuche verweise, will ich hier die Resultate in tabellarischer Form zusammenstellen, wobei ich zum Vergleich mit den gelben Anilinfarben auch die Pikrinsäure, Chrysamminsäure und Styphninsäure berücksichtigen werde. Unter „schwefelsäurehaltiger Lösung“ verstehe ich einen Auszug, wie er bei dem §. 161 angegebenen Verfahren zu Schüttelversuchen benutzt wird und unter „ammoniakalischer Lösung“ die Flüssigkeit, welche, nachdem sie sauer mit den Schüttelflüssigkeiten behandelt war, ammoniakalisch gemacht worden.

Das Verhalten der Anilinfarben beim Ausschütten beschreibt Tab. I und II.

---

1) Vergl. Geissler „Die Anilinfarbstoffe“. Dorpat, Karow. 1865.
2) St. Petersburg 1872, p. 298.

Tab. I.

Name.	Die saure wässrige Flüssigkeit ist gefärbt.	In schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst oder suspendirt, entzieht:				
		Petroleumäther.	Benzin.	Aether.	Chloroform.	Amylalkohol.
Anilinroth	Roth missfarben.	Nichts.	Nur Verunreinigungen.	Spuren, die ihn farblos lassen, aber, verdunstet, röthlich werden.	Wie Aether.	Entzieht leicht, färbt sich roth, giebt schillernden Rückstand.
Anilinviolett	Wenig gefärbt, weil grösstentheils ausgeschieden.	Nichts.	Nur Verunreinigungen.	Färbt sich lila und hinterlässt Spuren violetten Rückstandes.	Wenig gefärbt und geringerer Rückstand.	Entzieht Gelöstes u. Suspendirtes leicht, färbt sich violett und giebt schillernden Rückstand.
Anilin-Neuviolett	War zum Theil gelöst violett.	Nichts.	Nur Spuren.	Wie Benzin.	Wie Benzin.	Wie beim Anilinviolett.
Anilinblau, unlösliches	Alles ausgeschieden, Wasser farblos.	Nichts.	Spuren, die sich erst bei Luftzutritt färben u. blauen Rückstand geben.	Entzieht reichlich, färbt sich stark, blassgoldschillerndes Residuum.	Wie Aether.	Wie Aether, aber reichlichere Mengen gelöst.
Anilinblau, lösliches	Blau.	Nichts.	Wie beim unlöslichen, nur der Rückstand grünlichblau.	Nur Spuren.	Nur Spuren.	Wie beim unlöslichen.
Anilingelb	Hellgelb.	Färbt sich hellgelb, setzt gelbe Krystalle ab, freiwillig und beim Verdunsten.	Wie Petroleumäther.	Wie Petroleumäther, nur grössere Mengen.		
Pikrinsäure	Hellgelb.	Färbt sich nicht, hinterlässt aber, verdunstet, gelbes Residuum.	Wie Petroleumäther.	Färbt sich gelb und giebt gelben Rückstand.	Wie Petroleumäther.	Wie Aether, nur grössere Mengen.
Styphninsäure	Hellgelb.	Wie Pikrinsäure, doch werden geringere Mengen gelöst.	Wie Petroleumäther.	?	Wie Petroleumäther.	Geht leichter über als Pikrinsäure. Lösung gelb.
Chrysamminsäure	Gelb, neutrale Lösung roth.	Nichts.	Färbt sich gelb, das abgetrennte Benzin wird, mit Kalilauge geschüttelt, roth.	?	Wie Benzin.	Wie Benzin, nur leichter löslich.
Anilinorange	Hellgelb mit grünlichen Flocken.	Nur Verunreinigungen.	Färbt sich gelb und giebt braungelben Rückstand.	Wie Benzin, nur leichter löslich.	Wie Benzin.	Löst leicht. Lösung gelbgrün. Rückstand bräunlich.
Havanabraun	Dunkelbraun.	Nur Verunreinigungen.	Färbt sich blaugelb, Rückstand amorph braun.	Nehmen sehr wenig auf.		Löst leicht. Lösung tiefrothbraun. Rückstand braun amorph.
Vesuvin	Braun.	Nur Verunreinigungen.	Färbt sich gelb, Rückstand braun amorph.	Nehmen weniger auf als Benzin.		Löst leicht. Lösung tiefrothbraun. Rückstand amorph.
Corallin	Gelb, wenig gelöst.	Nur Verunreinigungen.	Nur Verunreinigungen.	Lösung reichlich, Rückstand orange.	Lösung gelb bis braunroth.	Wie Aether u. Chloroform.

Tab. II.

Name.	Die ammoniakalische Lösung ist gefärbt.	In ammoniakalischen Wasser gelöst, entzieht:				
		Petroleumäther.	Benzin.	Aether.	Chloroform.	Amylalkohol.
Anilinroth	Fast entfärbt.	Nimmt Fluorescenz an, aber löst nur Spuren, wahrscheinlich fremde Verunreinigungen.	Färbt sich gelb, stark fluorescirend. Rückstand roth.	Färben sich bläulich. Ihr Rückstand wie der der Benzinausschüttelung.		Färbt sich tiefroth. Rückstand blauroth.
Anilinviolett	Fast farblos.	Wie beim Anilinroth.	Wie beim Anilinroth, nur der Rückstand violett.	Färbt sich bläulich. Rückstand violett.	Färbt sich blauviolett. Rückstand gleichfalls violett.	Färbt sich tiefviolettroth. Rückstand violett.
Anilin-Neuviolett	Fast farblos.	Nichts.	Nichts.	Nur Spuren.		Weniger als aus saurer. Rückstand wie bei diesem.
Anilinblau, unlösliches	Missfarben.	Färbt sich rothbraun; Rückstand bläulich.	Verhalten sich wie Petroleumäther.			Löst mehr, sonst wie Petroleumäther.
Anilinblau, lösliches	Röthlich.	Nichts.	Entziehen nur sehr wenig.			Färbt sich gelblich und giebt blauen Rückstand.
Anilingelb	Dunkelbraun.	Anfangs gelb, scheidet aber wieder aus und wird farblos.	Entzieht Spuren.	Färbt sich gelb, nimmt aber wenig auf.	Wie Benzin.	Nimmt weniger auf als aus saurer. Färbt sich gelb. Rückstand gelb.
Anilinorange	Braun.	Nichts.	Entzieht Spuren.	Färbt sich gelb und liefert geringen gelben Rückstand.	Wie Benzin.	Entzieht hier weniger energisch als aus saurer Lösung.
Havanabraun	Hellbraun und missfarben.	Erhält Fluorescenz in Grün. Rückstand bräunlich.	Wie Petroleumäther.	Entziehen weniger als Benzin.		Wird tiefbraun, grün fluorescirend. Rückstand braun.
Vesuvin	Hellbraun.	Färbt sich gelb, Rückstand braun.	Färbt sich orange. Rückstand braun.	Färben sich gelblich. Rückstand geringer wie beim Benzin.		Färbt sich tiefbraun. Rückstand braun.
Corallin	Prachtvoll purpurfarben.	Nur Verunreinigungen.		Färbt sich blassgelblich. Rückstand rothbraun. wird mit NH^3 purpurfarben.	Nimmt weniger als aus saurer Flüssigkeit auf.	Färbt sich himbeerroth. Rückstand wie beim Aether.

§. 289. Eine kurze Beschreibung des Verhaltens der abgehandelten Farben gegen die wichtigeren Alkaloid-Reagentien will ich in Tab. III geben.

Tab. III.

Name.	Concentrirte Schwefelsäure.	Officinelle Salpetersäure.	Aetzammoniak-Flüssigkeit.	In schwefelsaur. Flüssigkeit liefert: Jod.	Kaliumwismuthjodid.	Kaliumquecksilberjodid.	Gerbsäure.	In salzsaur. Lösung giebt: Platinchlorid.	Goldchlorid.
Anilinroth	Löst gelb.	Löst grün, dann braun, beim Verdünnen wieder roth.	Löst rothviolett. Lösung wird schnell entfärbt.	Grünliche Färbung.	Keinen oder geringen Niederschlag.	Violettrothen Niederschlag.	Keine Trübung.	Keine Fällung.	Grünliche Fällung.
Anilinviolett	Löst dunkelgelb bis braun.	Löst braun, dann tiefsmaragdgrün, beim Verdünnen rothbraun.	Löst violett, später fast farblos.	Grünliche Färbung.	Schwärzliche Fällung.	Blauen Niederschlag.		Blaue Fällung.	Schwärzliche Fällung.
Anilin-Neuviolett	Löst blutroth.	Löst tiefblau.	Löst violett, später nicht farblos.	Grünliche Färbung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.		Keine Trübung.	Keine Fällung.
Unlösliches Anilinblau	Färbt blutroth bis braun.	Löst blau.	Löst farblos.	Grünliche Färbung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.			
Lösliches Anilinblau	Färbt blutroth bis braun.	Löst blau.	Löst farblos.	Braune Färbung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.			
Anilingelb	Löst gelb.	Löst gelblich.	Löst orange.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Schwache Trübung.	Schwache Trübung.		
Pikrinsäure	Löst bräunlichroth.	Löst gelb.	Löst gelb.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Keine Trübung.		
Styphninsäure	Löst fast farblos.	Löst farblos.	Löst gelb.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.			
Chrysamminsäure	Löst unter Abscheidung violetten Pulvers.	Löst grüngelblich.	Löst roth.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.			
Anilinorange	Löst bräunlich.	Löst blassgelblich.	Löst röthlich.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Schwache Trübung.	Schwache Trübung.		
Havanabraun	Macht nicht dunkler.	Löst braun.	Löst schwer und bräunlich.	Keine Fällung, aber rothe Färbung.	Aus ammoniakalischer Lösung ausgeschüttelt braune Fällung.	Rothbraune Fällung.	Braune Fällung.	Braune Fällung.	Braune Fällung.
Vesuvin	Löst braun.	Löst blutroth, später rothbraun.	Löst braun (leicht).	Ebenso.	Ebenso.	Braune. Fällung.	Braune Fällung.		
Corallin	Löst gelb.	Löst gelb.	Löst purpurfarben.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Keine Trübung.	Schwache Trübung.	Keine Trübung.	Keine Trübung.

Charakteristische Eigenschaften der wichtigeren nicht alkaloidischen Gifte dieser Gruppe.

Digitalin, Digitalein und andere Herzgifte.

§. **290.** In der Fingerhutpflanze (Digitalis purpurea L.) können wir nach den Untersuchungen Nativelles[1]), Schmiedeberg's[2]) u. A. wenigstens vier verschiedene wirksame Stoffe annehmen, die wir mit Schmiedeberg als Digitonin, Digitalin, Digitalein und Digitoxin bezeichnen wollen. In den offenen Präparaten findet sich bald der eine, bald der andere dieser Bestandtheile reichlicher und zwar so, dass wir in den mit Wasser, Essig und schwachem Weingeist hergestellten (Acetum, Extractum aquosum, Infusum) reichlicher Digitonin und Digitalein, in den mit stärkerem Alkohol bereiteten (Tinctura, Extr. alkohol.) Digitalin, Digitoxin und Digitalein erwarten können. Die käuflichen Digitaline, welche mitunter in der Therapie benutzt werden, sind gleichfalls Gemenge der obengenannten vier Körper und ihrer Zersetzungsprodukte. Wie bekannt, unterscheidet man im Handel gewöhnlich zwei Sorten des Digitalins, deren eine, die deutsche, in Wasser löslich ist und abgesehen von Zersetzungsprodukten vorzugsweise Digitonin und Digitalein neben 2—3 % wahrem Digitalin enthält. Die zweite Sorte, das in Wasser schwer lösliche französische Digitalin, enthält dagegen besonders wahres Digitalin, Digitoxin, eine unwirksame — Digitin — genannte krystallinische Substanz und Zersetzungsprodukte. Selbst das neuerdings von Nativelle in den Handel gelieferte krystallinische Digitalin ist nicht ungemengt, sondern besteht nach Schmiedeberg aus wahrem Digitalin und Digitoxin.

§. **291.** In Bezug auf die obengenannten vier Bestandtheile der Fingerhutpflanze fanden Schmiedeberg, Koppe[3]) u. A., dass das in Wasser sehr schwer lösliche, krystallinische, glycosidische Digitalin und das in Wasser leicht lösliche, amorphe, gleichfalls glycosidische Digitalein unter einander qualitativ und quantitativ ziemlich gleichwirkend sind, und wir dürfen wohl hinzufügen, dass ihre Wirkungen im Allgemeinen denen entsprechen, welche man nach Anwendung des Fingerhutkrautes selbst beobachtet. Das Digitoxin, welches krystallinisch erhalten werden kann und in Wasser schwer löslich, dabei nicht glycosidisch ist, wirkt von allen vier Körpern am stärksten, etwa 6—10 mal so stark wie die beiden erstgenannten, übrigens gleichfalls qualitativ denselben ähnlich. Digitonin hat chemisch die grösste Aehnlichkeit mit dem Saponin; über

---

1) Monit. scient. Jg. 1867. Journ. de pharm. et de Chim. T. 79, p. 255 und 4. Ser. T. 20, p. 81.

2) Arch. f. exp. Path. und Pharm. Bd. 3, p. 16.

3) „Untersuch. über die pharmacol. Wirkung des Digitoxins“. Dissert. Dorpat 1874.

seine Wirkungen sind weitere Untersuchungen abzuwarten. Jedenfalls dürfte es im Vergleich zu den drei vorigen Verbindungen schwach wirken, so dass man diese drei als die wesentlicheren Bestandtheile der Fingerhutpflanze und namentlich die der Menge nach reichlicher vorhandenen Digitalin und Digitalein besonders zu berücksichtigen hätte.

§. **292.** Hinsichtlich der Wirkungen der Digitalis muss hervorgehoben werden, dass dieselben höchst charakteristisch sind, und dass der Arzt, wenn er an das Krankenbett eines mit diesen Stoffen Vergifteten gerufen wird, wohl kaum in der Diagnose irren kann. Die starke, verlangsamende Wirkung, die es auf Herzthätigkeit und Respiration äussert; die mitunter bis zur Gastroenteritis gesteigerten Störungen im Darmkanale; die Pupillenerweiterung, welche sich meistens nach innerlicher Anwendung hinzugesellt, sind hier besonders beachtenswerth.

Eine Ausscheidung von Digitalin etc. durch den Harn konnten Homolle und Quevenne nicht darthun und auch Brand und ich haben nur zweimal im Harn von Katzen Digitalin nachweisen können. Es würde also auch das Hauptbeweismittel, welches wir für manche Vergiftung haben, dort, wo nach mehr oder minder heftigen Reactionen auf den Körper Genesung eintreten sollte, fortfallen. Nur wenn, wie das allerdings häufig geschehen wird, ziemlich früh nach Genuss des Giftes Erbrechen eintritt, dürfte man mit Sicherheit erwarten, in den ausgeworfenen Substanzen Digitalin oder Digitalein chemisch constatiren zu können. In das Blut treten beide langsam über und sie scheinen dort auch meistens sehr schnell zersetzt zu werden, so dass Blut und blutreiche Organe nach dem Tode kein gutes Untersuchungsobject darbieten. Im Magen wird sich meistens noch ein Rest nachweisen lassen, im Darme nicht.

Der Fäulniss widerstehen sie besser, als man früher annahm; wir haben nach fast 4monatlichem Stehen eines Schweinemagens, dessen Inhalte Digitalisblätter (2 Grm.) zugesetzt waren, namentlich das Digitalein, noch unzweifelhaft constatirt.

§. **293.** In Bezug auf die chemischen Verhältnisse kann ich Folgendes sagen. Aus der sauren Lösung geht Digitalin in Petroleumäther nicht, wohl aber in Aether und in Benzin über, schliesst sich also insofern an Caffein u. a. Alkaloide an. Auch in Chloroform und Amylalkohol geht ein Theil des Digitalins aus saurer Lösung über und in diese auch Digitalein. In manchen Fällen wird es möglich sein, aus dem sauren wässrigen Auszuge (bei nicht zu hoher Temperatur dargestellt) ersteres mittelst Benzin so rein auszuziehen, dass man es an seinen charakteristischen Reactionen erkennen könnte. Namentlich dürfte dies geschehen, wenn man zunächst die saure Lösung mit Petroleumäther reinigt und dann mit warmem Benzin den zurückgebliebenen grösseren Theil des Digitalins auszieht. Aus dem mehrmals mit Benzin erschöpften Auszuge nimmt man später durch Chloroform das Digitalein auf. Es hat sich herausgestellt, dass man zur Untersuchung auf die vorliegenden Stoffe das Object in ähnlicher Weise wie bei Alkaloiduntersuchungen vorbereiten kann.

Zwar ist Digitalin in reinem Wasser fast unlöslich, bei der Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Wasser und in Gemeinschaft mit den übrigen organischen Stoffen gehen aber doch nachweisbare Mengen in das Extract ein. Noch reichlicher ist die Menge gelöst werdenden Digitalins, wenn man das nicht zu wasserreiche Object zunächst mit Eisessig durchtränkt und dann mit Wasser extrahirt. Letzteres würde ich überall dort empfehlen, wo man ein Organ direct auf Digitalisbestandtheile prüfen will.

§. **294.** Homolle hat für die Abscheidung des französischen Digitalins aus organischen Gemengen folgenden Weg vorgeschlagen. Man trennt den flüssigen Theil des Gemenges durch Coliren von dem festen, trocknet den letzteren und extrahirt den zerriebenen Rückstand mit Alkohol (2—3 mal). Der ersterwähnte flüssige Theil des Gemenges wird mit Chloroform geschüttelt, das Chloroform verdunstet, der Rückstand ebenfalls in Alkohol gelöst. Beide alkoholischen Flüssigkeiten werden gemengt, mit frischgefälltem noch feuchtem Bleioxydhydrat digerirt, letzteres wieder abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt, zur Syrupsdicke verdunstet und mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das abgetrennte Chloroform wird verdunstet, der Rückstand mit Alkohol von 50° C. behandelt, um eine kleine Beimengung fremder Substanz zu entfernen. Die Methode wird in vielen Fällen zum erwünschten Ziele führen. Allerdings dürfte sie keine Vortheile vor der von mir aufgestellten haben. Was mich dieser den Vorzug geben lässt, ist der Umstand, dass sie Digitalin und Digitalein gesondert zum Nachweis bringt. Gegenüber dieser Methode haben die von Tardieu und Roussin (Process Pommerais) sowie von Grandeau benutzten nur noch historisches Interesse, schon deshalb, weil sie kein Digitalin oder Digitalein, sondern ein Extract liefern, in welchem diese Stoffe neben sehr viel Anderem vorliegen können (vergl. übrigens „Beitr. zur ger. Chem." p. 34). Die Modification des Stas'schen Verfahrens, bei der Digitalin aus saurer Lösung durch Aether aufgenommen wird, vergl. Otto in der neuen Auflage seiner Ausmittl. der Gifte. Mit Digitoxin und Digitonin habe ich mich bisher nicht beschäftigen können. Ich muss es dahingestellt bleiben lassen, ob sie bei Benutzung meiner Abscheidungsmethode mitgewonnen werden oder nicht. Praktisch kann eine Beimengung derselben zu den durch Ausschütteln gewonnenen Proben gleichgültig sein, da diese die wichtigeren Reactionen des Digitalins und Digitaleins geben, was für unsere forensischen Zwecke vorläufig genügt.

§. **295. Digitalin** ist neutral, geruchlos, farblos und krystallinisch, meist kugelige Massen bildend. Es schmilzt zu farbloser Masse, die erst bei höherer Temperatur braun wird und sich unter Entwickelung weisser Dämpfe zersetzt. Reines Wasser löst es selbst beim Sieden schwer, Alkohol löst leicht, ebenso ein Gemenge von Alkohol und Chloroform. Die Lösung schmeckt bitter. Wasserhaltiger Weingeist nimmt weniger auf als starker. Absoluter Aether, reines Chloroform und Benzin lösen wenig.

Digitalein ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich, ebenso in wasserhaltigem Weingeist und selbst starkem Alkohol leicht und Aether. Seine

Lösungen schmecken bitter und scharf. In Benzin ist es unlöslich, von Chloroform wird es leichter, und namentlich beim Ausschütteln, aufgenommen.

Digitoxin ist krystallinisch, in Wasser unlöslich, in Aether wenig, leichter in kaltem, noch leichter in heissem abs. Alkohol löslich.

Digitonin ist weiss, amorph, nicht hygroskopisch, in Wasser in jedem Verhältnisse löslich. Seine Wasserlösungen schäumen wie auch die des Digitaleins. Abs. Alkohol löst in der Kälte schwer, leichter in der Wärme. Auch ein Gemenge von Alkohol und Chloroform nimmt das Digitonin auf, nicht aber Chloroform allein oder Benzin, Aether etc.

Ueber die wichtigeren Reactionen der vier Körper mag hier folgendes Platz finden.

1. Mit conc. Salzsäure färbt sich krystallisirtes Digitalin gelbgrün, das amorphe Digitalein hellgelb, Digitonin beim Kochen granat- bis violettroth, Digitoxin gelbgrün.

2. Conc. Schwefelsäure löst Digitalin grünbraun, Digitalein röthlich, Digitoxin grün bis schwarzbraun, Digitonin braunroth. Letzteres wird von einer mit 2—3 Th. Wasser verdünnten Schwefelsäure in der Kälte wie von Salzsäure farblos gelöst, beim Erwärmen treten aber dann dieselben Farbenübergänge wie mit dieser — roth, granat- und violettroth — auf. Diese Reactionen können dazu dienen, das Digitonin von den übrigen 3 Digitalisbestandtheilen und vom Saponin zu unterscheiden. Di- und Trihydrat der Schwefelsäure wirken gegen Digitalin und Digitalein wie die concentrirte.

3. Schwefelsäure und Gallensäure müssen die glycosidischen Stoffe Digitalin, Digitalein und Digitonin roth färben, nicht aber Digitoxin, welches hierdurch von ihnen unterschieden werden kann.

4. Schwefelsäure und Brom geben mit Digitalin und Digitalein die schon §. 159, 16h beschriebene Roth- oder Violettfärbung, die sich auf Zusatz von Wasser in smaragdgrün resp. mattgrün umwandelt. Diese Reaction tritt bei beiden Körpern noch mit 0,0001 Grm. und mit 0,0002 Grm. käufl. Digitalins ein. Digitonin wird in Schwefelsäurelösung durch Brom kaum und Digitoxin nicht weiter verändert.

5. Gerbsäure fällt Digitonin und Digitalein, desgl.

6. Ammoniakalische Bleizuckerlösung[1]).

Auf eine Besprechung der aus den 4 Digitalisbestandtheilen hervorgehenden Spaltungsprodukte kann ich mich hier nicht einlassen. Das über sie Bekannte ist in der citirten Arbeit Schmiedeberg's einzusehen.

Die Schwefelsäure-Bromwasserreaction könnte allenfalls zu Verwechselungen mit Delphinin, ebenso mit Solanin, vielleicht auch mit Brucin, Physostigmin und Veratrin verleiten, doch lässt sich das Digitalin von

[1]) Ueber einige andere Reactionen des Digitalins siehe Flückiger im N. Jahrb. f. Ph. Bd. 39, p. 129 u. Homolle Union méd. Jahrg. 1872. Die von Flückiger beschriebene Grünfärbung beim Einbringen von Digitalin Nativelle's in heisse syrupöse Phosphorsäure, sowie beim Erhitzen mit wasserfreien Chloral führe ich hier noch an und möchte zugleich auffordern, gelegentlich auch das Verhalten der übrigen 3 Digitalisbestandtheile gegen diese Reagentien zu prüfen.

allen diesen Alkaloiden befriedigend unterscheiden. Die Färbung der Brucinlösung blasst ausserordentlich schnell ab, während die Digitalinlösung sich erst innerhalb einiger Stunden entfärbt (weiterer Unterschied im Verhalten gegen Salpetersäure und Zinnchlorür). Die Färbung der Veratrinlösung ist viel dunkler und beständiger, ausserdem abweichend das Verhalten gegen Schwefelsäure und heisse Salzsäure, welches letztere nur vom Digitonin getheilt wird. Die Solaninreaction tritt erst bei weit grösserem Verbrauch an Bromwasser hervor (fernere Unterscheidung durch Jodwasser). Die Reaction des Delphinins geht weit schneller vorüber, auch ist Delphinin in absolutem Aether leicht löslich. Beim Physostigmin schützt die physiologische Reaction vor Irrthümern.

§. 296. Sehr wichtig ist es beim Digitalin und Digitalein, die physiologische Reaction anzustellen. Es gelingt bei subcutaner Anwendung von je 0,0012 Grm. an Fröschen leicht, die exquisite Verlangsamung der Herzbewegung und den Stillstand in der Systole[1]) darzuthun.

§. 297. Wir haben noch die Besprechung einiger Körper anzuschliessen, welche dem Digitalin ähnlich wirken oder auch durch ähnliches Verfahren isolirt werden.

Eine Aehnlichkeit in der physiologischen Reaction besitzt zunächst das Convallamarin, über dessen Eigenschaften Walz und Marmé eingehende Untersuchungen angestellt haben. Es muss hervorgehoben werden, dass, wie sich Herr Brandt überzeugen konnte, bei ihm die Erscheinungen am Froschherzen sich ganz ähnlich gestalten, wie beim Digitalin. Das Convallamarin ist in Wasser löslich. In conc. Schwefelsäure löst es sich anfangs gelb, worauf die Lösung braunroth und, nach Zusatz von ein wenig Wasser (oder, wenn sie allmählig Wasser aus der Luft anzieht) vom Rande aus schön violett wird. In diesen Reactionen stimmt es einigermaassen mit dem Veratrin, mit dem und mit dem Digitonin es auch die Salzsäurereaction theilt, während es nicht auf Gerbsäure wirkt. Vom Digitalin etc. würde es durch seine Salzsäurereaction sich unterscheiden und ferner dadurch, dass es in Schwefelsäurelösung mit Brom nicht purpurn, sondern meist braun wird. Sieht man mit Bromwasser mitunter violette Färbung eintreten, so ist das nur eine Wirkung des Wassers. Auch das Convallarin, ein zweites, mit dem Convallamarin gemeinschaftlich vorkommendes, aber in Wasser fast unlösliches Glycosid, reagirt gegen Schwefelsäure wie dieses, theilt aber nicht die physiologische Wirkung. Gegen Fröhde's Reagens verhalten sich beide wie gegen Schwefelsäure. Um zu ermitteln, ob einer dieser beiden Stoffe mit den Digitalisbestandtheilen verwechselt werden könne, habe ich 30 Gramm getrockneter Flores Convallaria verarbeitet. Aus dem mit Essigsäure und Wasser

[1]) Vergl. hierüber u. A. „Процесъ Кути де ла Померэ въ судебно-медицинскомъ отношенiи“ E. Пеликана und auch Fagge und Stevensons Mittheilungen Ph. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 6, p. 189, ferner Pharmaceutical Journ. and Trans. V. 7, p. 421.

bereiteten, mit Alkohol gereinigtem Auszuge nahm Petroleumäther Spuren einer farblosen weissen Substanz auf, die den Geruch der Maiglöckchen hatte. Benzin entzog grössere Mengen, die amorph hinterblieben, durch Schwefelsäure und durch Fröhde's Reagens nur brauner wurden. Dem Benzin ähnlich wirkte Chloroform. Amylalkohol zog noch grössere Quantitäten aus, die beim Verdunsten braun hinterblieben, dann durch Schwefelsäure und Fröhde's Reagens gelb und später wieder braun, durch Schwefelsäure und Brom nicht roth wurden. Aus dem nun alkalisch gemachten Auszuge nahmen Petroleumäther und Benzin keine wirkenden Bestandtheile auf, aber Amylalkohol entzog Massen, die in ihren Reactionen dem Convallamarin entsprachen. Von den verschiedenen Ausschüttelungen bewirkte die Chloroformausschüttelung in 21 Minuten Verlangsamung der Herzcontractionen von 28 auf 0. Die Amylalkoholausschüttelung wirkte sehr energisch und dem Digitalin ähnlich. Es wurde aber an dem Beine, an dem die Injection gemacht war, Lähmung deutlich beobachtet. Auch die Amylalkoholausschüttelung aus alkalischer Lösung wirkte ähnlich, wenn auch schwächer. Wenn ich nur mit der aus alkalischer Lösung die chemische Reaction des Convallamarin erlangen konnte, so belehrte mich ein neues Experiment mit dem reinen Glycoside, dass daran jedenfalls nur mit aufgenommene Verunreinigungen Schuld waren, denn während aus saurer Lösung in Petroleumäther und Benzin kaum Spuren des Convallamarins übergingen, entzogen Chloroform und namentlich Amylalkohol den Bitterstoff in bedeutender Quantität. Bei einer Vergiftung mit Convallamarin wird es entweder gelingen, aus saurer Lösung durch Chloroform oder Amylalkohol den wie Digitalin wirkenden Stoff so rein zu gewinnen, dass er mit Schwefelsäure und wenig Wasser die rothe Färbung annimmt, oder der unreine Stoff wird zwar physiologische Reaction, aber nicht die mit Schwefelsäure und Brom geben. Ich mache nochmals darauf aufmerksam, dass es beim Convallamarin des Broms nicht bedarf, um die rothe Färbung zu erlangen.

§. **298.** Weiter ist hier das Helleborein zu nennen, von dem schon §. 223, Anm., die Rede war. Bei Vergiftungen mit ihm erfolgt der Herzstillstand in der Diastole. Ich erwähne hier nochmals die Schwefelsäurereaction (§. 159, 16a).

§. **299.** Auch auf das Saponin ist hinzuweisen, dessen Giftigkeit von Malapert und dessen Wirkung auf die Herzaction durch Pelikan, durch Buchheim und Eisenmenger und durch Köhler näher beschrieben worden ist. Beim käuflichen Saponin beobachtet man mitunter gegen Schwefelsäure und Brom eine ähnliche Reaction wie beim Digitalein. Aber reines Saponin wird in reiner concentrirter Schwefelsäure braun, um dann beim Stehen an der Luft und vom Rande aus blauviolett bis schön roth zu werden. Mit dem Di- und Trihydrat der Schwefelsäure färbte sich dies Saponin anfangs kaum, später schön purpurn. Mit Fröhde's Reagens wird es bräunlich, aber später nur hier und da etwas violett. Als ich 30 Gramm gepulverter Seifenwurzeln (Saponaria officinalis) dem

Untersuchungsverfahren auf alkaloidische Stoffe unterwarf, erhielt ich aus dem sauren wässrigen Auszuge mit Petroleumäther nichts Wirksames. Benzin nahm grössere Mengen aus dem sauren wässrigen Auszuge auf; der Rückstand dieser Ausschüttelung verhielt sich gegen Schwefelsäure und Brom wie der in ähnlicher Weise aus Digitalis gewonnene. Fröhde's Reagens färbte sich mit ihm braun. Amylalkohol und Chloroform entzogen noch mehr und die Rückstände dieser Flüssigkeiten gaben ebenfalls Schwefelsäure-Brom-Reactionen, welche von denen des Digitalins zunächst nicht zu unterscheiden waren. Nur insofern liess sich später eine Differenz darthun, als die Färbung der mit Brom versetzten Schwefelsäurelösung weit beständiger als beim Digitalin war. Sie trat auch noch ein, wenn der Rückstand mit einem Gemische von 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat gelöst und dann mit Brom behandelt wurde. Auch blieb die rothe Färbung 24 Stunden lang und darüber, wenn die Lösung in conc. Schwefelsäure nach Zusatz von Brom allmählig mit dem gleichen Volum Wasser gemengt wurde.

Hierin liegt ein Unterschied zwischen dem aus der Saponaria gewonnenen Stoffe und dem Digitalein. Von der energischen Wirkung des ersteren auf das Froschherz hat sich Herr Brandt überzeugt. Weitere physiologische Unterschiede finden sich u. A. in der örtlichen Wirkung (locale Anaesthesie), über die Buchheim und Eisenmenger sowie Köhler einzusehen sind [1]).

Aus dem ammoniakalisch gemachten Seifenwurzelauszuge nahmen die 4 Lösungsmittel ähnliche Stoffe, wie aus dem sauren, fort. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Wasserlösung möglichst reinen Saponins konnte ich durch Petroleumäther nichts ausschütteln. Benzin entzog etwas Substanz, die durch Schwefelsäure braun, durch Schwefelsäure und Brom allmählig röthlich wurde. Amylalkohol nahm viel auf; sein Rückstand wurde sowohl mit Schwefelsäure allein, als mit Brom braun, nur allmählig röthlich, letzteres noch am auffälligsten, wenn sehr wenig Brom zugesetzt war. Gegen Chloroform verhielt sich die saure Lösung wie gegen Amylalkohol. Von diesem Saponin bewirkten 0,01 Gramm keine Störungen beim Frosche.

Von sonstigen Eigenschaften des Saponins wären hier noch zu erwähnen die starke Schaumbildung beim Schütteln seiner Lösungen in Wasser und alkalischen Laugen. Mit Galläpfelauszug, Kaliumeisencyanid und Rhodankalium giebt wässrige Saponinlösung nach Köhler in der Kälte, mit Zinkacetat, Eisenchlorid, Zinnchlorür, arseniger Säure in der Wärme Trübungen. Silbersalpeter wird beim Kochen langsam reducirt, desgl. alk. Kupferlösung. Gold- und Quecksilberchlorid bewirken keine Veränderung. Barytwasser und Bleiessig geben weisse Niederschläge. Beim

---

[1]) Vergl. auch „Die locale Anaesthesirung durch Saponin" von H. Köhler. Halle. Pfeffer, 1873.

Erwärmen mit Phosphorsäure tritt nach Köhler keine Farbenreaction ein, was als Unterschied von Digitalein und Digitalin benutzt werden könnte.

Als ich 30 Gramm Seifenwurzel der speciell zur Untersuchung auf Digitalin empfohlenen Bearbeitungsweise unterwarf, erhielt ich, namentlich durch Amylalkohol, den wirksamen Bestandtheil.

30 Gramm Quillayarinde in derselben Weise wie die letzte Portion Seifenwurzel verarbeitet, lieferte bei dem chemischen Versuche fast genau dieselben Resultate.

Hieraus ist nun wohl ersichtlich, dass eine Verwechselung der Digitalisvergiftungen mit solchen des Saponins, der Saponaria und Quillaya nicht wohl stattfinden können. Auch hier ist die Möglichkeit, durch Schwefelsäure und Wasser allein, ohne Brom, Rothfärbung zu erlangen, die auch auf reichlicheren Wasserzusatz bleibt[1]), neben der abweichenden physiologischen Wirkung zu beachten. Es sind übrigens in den letzten Jahren mehrere Vergiftungen mit Decocten der Seifenwurzel und Quillaya vorgekommen. (Ueber einen Unterschied von Digitonin siehe 295, 1 und 2).

Schon in meinen „Beitr. zur ger. Chemie" habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Saponin in der rothen und levantischen Seifenwurzel, der Quillayarinde und dem Kornradesamen (Agrostemma Githago) nicht allein die Wirksamkeit bedingen könne. Hierfür sind in meinem Laboratorium durch Christophson weitere Beweise erlangt[2]). C., welcher auch constatirt hat, dass zwischen den Saponinen aus diesen 4 Droguen kein Unterschied obwalte, fand, und Böhm hat das bestätigt, dass das Saponin, je reiner es ist, um so schwächer wirkt und dass die bei der Reinigung erlangten Nebenprodukte weit stärker auf Thiere reagiren. Aehnlich ist es bei der Senega.

§. **300.** Das Senegin, dessen chemische Identität mit dem Saponin nicht unwahrscheinlich ist, wird durch Schwefelsäure anfangs rein gelb, dann allmählig gelbroth, beim Stehen im Uhrgläschen vom Rande aus nach und nach rothviolett. Mit Schwefelsäure und Brom konnte ich keine rothen oder violetten Streifungen erlangen; mit Fröhde's Reagens, sowie mit dem Di- und Trihydrat der Schwefelsäure färbt es sich anfangs bräunlich, mit ersterem allmählig hie und da röthlich, mit den beiden letzteren nach mehreren Stunden schön roth. Es wirkt bei Fröschen sehr schwach. Bei Verarbeitung von 30 Gramm gepulverter Senegawurzeln nach meiner Untersuchungsmethode auf Alkaloide etc. erhielt ich Resultate wie bei der Seifenwurzel.

§. **301.** Wie bekannt, hat Pelikan auch vom Smilacin bewiesen, dass es, wenn auch schwächer, doch ähnlich wie Saponin wirkt. Auch dieser Stoff, dessen glycosidischen Charakter Hirschhorn nicht anerkennt, löst sich in Schwefelsäure und in Fröhde's Reagens anfangs braun, später schön roth. Mit Di- und Trihydrat der Schwefelsäure sah ich ihn wenig

---

1) Vergl. Christophson „Unters. über d. Saponin". Diss. Dorpat 1874.
2) Vergl. auch Köhler a. a. O.

gefärbte Lösung geben. Dagegen kann man durch vorsichtiges Zumischen von Wasser zur braunen Schwefelsäurelösung die Rothfärbung hervorrufen. Schwefelsäure und Brom färben nur braun. In Dosen von 0,005 Gramm ist es bei Fröschen völlig unwirksam.

Bei Verarbeitung von 30 Gramm Sarsaparilla nach der für Digitalin benutzten Methode lieferten Petroleumäther und Benzin keine Ausschüttelung, in der chemische Reactionen für Smilacin eintraten. Wohl aber wurden diese in den mit Chloroform und namentlich den mit Amylalkohol bereiteten Ausschüttelungen beobachtet. Letztere beiden wirkten auch physiologisch. Mit dem Rückstande der Chloroformlösung wurde bei einem Frosche in 52 Minuten die Herzaction von 40 auf 0 verlangsamt, die Contractionen kehrten aber, nachdem das Herz einige Minuten in der Diastole verweilt hatte, spontan zurück, so dass nach weiteren 10 Minuten schon wieder 28 schwache Zusammenziehungen erfolgten.

§. **302.** Nach einer ähnlichen Methode als der von Homolle für den Nachweis des Digitalins empfohlenen, könnte man, wo eine Vergiftung mit Gratiolin oder Herba Gratiolae vermuthet wird, die Isolirung des Giftes versuchen. Dasselbe lässt sich aber auch aus saurer Lösung leicht durch Benzin (und Chloroform) ausschütteln. Eine Reinigung des isolirten Giftes könnte mit Hülfe von absolutem Aether, der es nicht löst, vorgenommen werden.

Das Gratiolin ist weiss krystallinisch, in kochendem Wasser und Alkohol löslich. Es schmeckt bitter, spaltet sich bei einstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu Zucker und Gratiolaretin und Gratioletin. Schwefelsäure löst orange dann schön roth, Fröhde's Reagens orange, dann braun und grün, Schwefelsäure und Brom färben grünbraun, dann braun, nicht roth. Rauchende Salpetersäure löst orange und Wasser scheidet aus dieser Lösung wieder aus. Zum Unterschiede vom Digitalin kann die Reaction mit Schwefelsäure und Brom dienen, vom Helleborin diejenige mit Schwefelsäure allein. Saponin verhält sich in Schwefelsäurelösung gegen Wasser anders. Beim Gratiolin bewirkt Wasser nur auf Augenblicke einen röthlichen Farbenton, der schnell wieder in Orange übergeht.

Pikrotoxin.

§. **303.** Der wirksame Stoff der sogenannten Kokkelskörner (Beeren des Anamirta Cocculus Wight und Arnott), die unter dem Namen Cocculi indici, Baccae s. semina Cocculi im Handel vorkommen. Vergiftungen mit dieser Substanz, deren Ausgang ein tödtlicher gewesen, sind wohl noch nicht beim Menschen beobachtet; es werden die Kokkelskörner missbraucht als bitter machender, stark betäubender Zusatz zum Biere. Zu letzterem Zwecke wendet man besonders das wässrige Extract der Kokkelskörner an, welches von England aus in grossen Mengen versandt wird. Die Anwendung der Kokkelskörner beim Fischfange, die in einzelnen Gegenden noch eine sehr bedeutende ist, mag hier ebenfalls kurz erwähnt

werden. Das Pikrotoxin wird meistens zu den sogenannten indifferenten, stickstofffreien organischen Stoffen gerechnet, doch scheint es mehr den Charakter einer schwachen Säure zu besitzen. In den Kokkelskörnern findet es sich, nach Gaabe zu 5% vom Gewichte der Samen. In der Fruchtschale fehlt es; in dieser hat man 2 Pflanzenalkaloide, das Menispermin und Paramenispermin, aufgefunden, welche aber nicht giftig sein sollen. Ausser dem Vorkommen des Pikrotoxins ist mir dasjenige einer andern giftigen Substanz in der Drogue nicht unwahrscheinlich, doch fehlen bisher die nöthigen Untersuchungen über dieselbe.

§. **304.** Ueber die Symptome, welche eine Pikrotoxinvergiftung begleiten, siehe Tschudi „Die Kokkelskörner und das Pikrotoxin", St. Gallen 1847, und Falk's „Beiträge etc." in der deutschen Klinik, 1853, p. 47. Die bei der Section mit Pikrotoxin vergifteter Thiere wahrnehmbaren pathologischen Veränderungen gestatten keinen sicheren Schluss auf die geschehene Vergiftung. Uebergang dieses Giftes ins Blut ist chemisch bisher nicht constatirt.

§. **305.** Zur Nachweisung von Pikrotoxin im Biere hat Herapath[1]) eine Methode gegeben, welche auf demselben Princip wie die Hofmann-Graham'sche Abscheidung des Strychnins beruht. Diese Methode, die Lösch zur Untersuchung einiger St. Petersburger Biere benutzt hat[2]), muss als unsicher bezeichnet werden, oder es hängt doch der günstige Erfolg völlig von der Beschaffenheit der Kohle ab, so dass ich sie für allgemeine Verwendung nicht empfehlen kann.

Besser ist die von W. Schmidt[3]) gegebene Methode, in Bezug auf die ich bereits im Jahre 1862 einige Erfahrungen veröffentlicht habe[4]). Die Methode ist darauf begründet, dass aus wässriger Lösung das Pikrotoxin durch Bleiessig nicht gefällt wird und dass es aus saurer wässriger Lösung in Amylalkohol und Aether übergeht[5]). Schmidt lässt das fragliche Bier zur Syrupsdicke eindampfen, dann wieder mit soviel warmem Wasser verdünnen, dass die Flüssigkeit eben flüssig, nicht zähe oder klebrig ist und nun sogleich gute Thierkohle (auf 1 Flasche Bier 5—6 Grm.) zumischen. Nach mehrstündiger Digestion wird filtrirt, die Kohle ausgewaschen, das Filtrat wird gelinde erwärmt und so lange mit Bleiessig versetzt, bis weiter kein Niederschlag mehr entsteht. Man filtrirt und schüttelt das Filtrat[6]), dessen Volum etwa $^1/_3$ des in Arbeit genommenen Bieres entsprechen möge, mit 5—10% Amylalkohol längere Zeit. Nachdem dieser genügend abgestanden, wird es abgehoben und die Behandlung

---

1) Hill Hassall „Food and its adulterations". London 1855, p. 630.

2) Медицинск. Журн. Военн. Минист. С. Птрб. Г. 1862.

3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Bd. I, p. 304.

4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Bd. I, p. 414.

5) Die Möglichkeit aus saurem Wasser in Aether überzuführen, hat übrigens auch Günkel dargethan. Vergl. Arch. f. Pharm. 144, p. 14.

6) Sollte es noch sehr dunkel sein, so ist die Behandlung mit Kohle zu wiederholen.

mit einer neuen Portion wiederholt. Die gemischten Amylalkoholauszüge müssen an einem mässig warmen Orte verdunstet, der Verdunstungsrückstand in schwachem Weingeist (etwa 50 % Tr.) aufgenommen, filtrirt, wieder abgeraucht werden. Der hier bleibende Rest ist in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze zu lösen, noch einmal mit Thierkohle zu entfärben und das erkaltete Filtrat mit Aether zu schütteln, der nun das Pikrotoxin aufnimmt und nach dem Verdunsten hinterlässt. Um dasselbe ganz rein und in der ihm zukommenden Krystallform zu erhalten, kann man noch einige Male abwechselnd aus verdünntem Alkohol und Wasser umkrystallisiren, auch noch einmal aus saurer wässriger Lösung mittelst Aether ausschütteln. Schmidt hat so aus einer Flasche Bier einmal 0,4 Grm. Pikrotoxin, ein anderes Mal das im Extract von 6—8 Grm. Kokkelskörnern enthaltene Pikrotoxin abgeschieden[1]). Ich habe auch kleinere Mengen wieder auffinden können.

Die Schmidt'sche Methode habe ich dahin geändert, dass ich einen Ueberschuss von Bleiessig zusetzte, das überschüssige Blei aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff präcipitirte und mit dem entstandenen Schwefelblei auch andere färbende Stoffe fortführte. Diese Maassregel hat mir bei der Untersuchung von dunklen Biersorten (Porter u. dergl.) wesentliche Dienste geleistet. Das entstandene Schwefelblei kann man auswaschen, trocknen und später mit Aether auskochen, um noch etwa mitgefälltes Pikrotoxin auszuziehen. Dasselbe rathe ich auch bei der Kohle zu versuchen, durch die man die Flüssigkeit entfärbt hat.

Ich habe ferner versucht, die Thierkohle vollständig zu vermeiden. Es wurden zunächst aus dem zur Syrupsconsistenz verdunsteten Biere durch Zusatz von 4—5 Vol. Alkohol von 90—94 % die durch diesen fällbaren Stoffe präcipitirt. Nach 24stündiger Maceration bei sehr niederer Temperatur filtrirte ich, liess vom Filtrate den Alkohol wieder abdunsten und gewann aus dem Destillationsrückstande, nachdem er mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Amylalkohol oder Chloroform das Pikrotoxin. Die weitere Bearbeitung des Amylalkoholauszuges geschah nach der Schmidt'schen Anleitung. Vor der Behandlung mit Amylalkohol muss man die Flüssigkeit mit Benzin ausschütteln und dies 1—2mal wiederholen. Benzin (und Petroleumäther) nehmen nach meiner Erfahrung aus der Flüssigkeit **kein** Pikrotoxin auf, wohl aber fremde harzige Stoffe u. dergl. Chloroform entzieht das Pikrotoxin einer sauren wässrigen Lösung leicht (vergl. §. 161). Otto benutzt zum Ausschütteln Aether, desgl. Köhler, auf dessen toxicologische Studien über das Pikrotoxin ich hier aufmerksam mache[2]). Diejenige Methode, welche ich neuerdings mit Jundzill zur Untersuchung des Bieres angewandt habe, werde ich in §. 329 vorführen.

---

[1]) Vergl. den ersten Abdruck der Arbeit in der pharmaceutischen Zeitschrift. Nicht wie Otto sagt, dass in 10—12 Gr. Kokkelskörner enthaltene Pikrotoxin.

[2]) Berliner klin. Wochenschrift. Jahrg. 1867, Nr. 47.

306. Aus dem früher bei den Alkaloiden Besprochenen geht hervor, dass man sich vor Beimengungen von diesen Stoffen zu hüten hat. Verwechselung mit Morphin ist nicht zu befürchten, da das Morphin nur aus alkalischer Flüssigkeit im Amylalkohol übergeht, vorher aber schon aus der sauren Lösung durch Amylalkohol das Pikrotoxin entzogen worden ist, oder, falls die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Amylalkohol unterlassen war, die alkalisch gemachte Lösung das Pikrotoxin nicht abgiebt. Pikrotoxin färbt die Fröhde'sche Lösung gelblich. Vom Theobromin unterscheidet man durch dessen Reaction gegen Chlorwasser und Ammoniak, vom Papaverin und Narcein durch die gegen Schwefelsäure.

§. **307.** Das Pikrotoxin krystallisirt aus Wasser, namentlich aber aus Alkohol, in farblosen, biegsamen 4seitigen Prismen, die oft büschelförmig oder wawellitartig angeordnet sind und seidenartigen Glanz besitzen[1]). Es ist luftbeständig, in 150 Th. kaltem, 25 Th. siedendem Wasser, leicht in säurehaltigem Wasser und in Weingeist, in Aether, Amylalkohol und Chloroform löslich. Auch Aetzammoniakflüssigkeit löst es. Pikrotoxin reagirt neutral, schmeckt stark bitter. In der Wärme schmilzt es zu gelber Masse, stösst bei höherer Temperatur caramelartig riechende Dämpfe aus und verkohlt endlich.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Pikrotoxin mit schön goldgelber bis safrangelber Farbe. Die Lösung schwärzt sich in der Hitze. Lösliche Baryt-, Eisen-, Kupfer-, Blei-, Silber-, Gold- und Platinsalze fällen es aus seinen Lösungen nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von chromsaurem Kali violett, durch mehr braun. Alkalische Kupferlösung wird durch Pikrotoxin reducirt. Jodlösung fällt nicht. Eine Reaction, die Langley mittheilt[2]), muss nicht, wie er sagt, einer Verunreinigung zugeschrieben werden, sondern kommt nach Köhler dem Pikrotoxin selbst zu. Man soll, nach Langley, das vermeintliche Pikrotoxin mit dem dreifachen Quantum Salpeter mengen, das Gemenge mit Schwefelsäure durchfeuchten und dann mit überschüssiger starker Natronlauge versetzen, wobei eine wenig dauerhafte ziegelrothe Färbung auftritt. Strychnin theilt diese Reaction nicht.

---

[1]) Um diese Krystalle charakteristisch zu erhalten, nimmt man, nach Schmidt, eine kleine Probe auf eine dunkel gefärbte Glasplatte, übergiesst mit Alkohol und lässt denselben an der Luft wiederum verdunsten. Noch besser ist es für alle die Fälle, wo man Pikrotoxin und ähnliche Substanzen aus alkoholischer Lösung krystallisiren will, sich Objectträger, in die eine kleine runde Vertiefung eingeschliffen worden, zu bedienen. Ein über diese Vertiefung gedecktes Objectgläschen verlangsamt die Verdunstung so weit, dass eine bessere Ausbildung der Krystalle erfolgen kann. Erhard (a. a. O.) hat beobachtet, dass eine mit Salpetersäure, mit Schwefelsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Jod versetzte wässrige Pikrotoxinlösung beim Verdunsten deutlich ausgebildete Krystalle liefert, die er auch gezeichnet hat. Ich muss dahin gestellt sein lassen, ob er hier Krystalle eines Spaltungsproduktes beobachtete, oder Pikrotoxinkrystalle, deren Ausbildung durch die vorhandenen Stoffe verlangsamt worden und deren Formen deshalb so regelrecht entwickelt waren. Von schwefelsaurem und salpetersaurem Pikrotoxin, wie er diese Produkte nennt, darf man nicht sprechen.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 2, p. 404. Vergl. auch Köhler.

Durch Ausschütteln aus Bier etc. erhält man häufig nicht sogleich das Pikrotoxin so rein, dass die Langley'sche Reaction gelingt. Es ist zweckmässig, dasselbe durch mehrmaliges Wiederlösen in heissem Wasser und erneuertes Ausschütteln zu reinigen.

Eine kleine Probe der unreinen Produkte der Ausschüttelung kann man einem physiol. Versuche an einem Fische opfern. Nach Blasner genügen 0,01 Grm. Pikrotoxin (0,4 Grm. Kokkelskörner) um einen Fisch von 200—300 Grm. Gewicht in 10 Stunden zu tödten.

Sonstige Reactionen des Pikrotoxins beschreibt auch Bonnewyn[1]).

§. **308.** Ueber die Ermittelung von Pikrotoxin im thierischen Körper liegen mir keine Erfahrungen vor, doch genügt das oben Mitgetheilte, um für sie den Weg anzudeuten.

Santonin.

§. **309.** Dieser Bestandtheil der sogenannten Zittwersamen (Flores, fälschlich Semina Cinae, die nicht völlig entwickelten Blüthenknospen verschiedener Artemisia-Arten, namentlich der Artemisia Cina Willkomms) wird jetzt vielfach als wurmtreibendes Mittel in der Medicin angewendet[2]). Das Santonin kommt hier in Betracht, weil in der That neuerdings mehrmals nach Gebrauch grösserer Dosen schädliche Zufälle beobachtet worden[3]), dann weil es, als häufig verordnetes Medicament, einmal in einer Leiche vorkommen und zur Verwechselung mit andern Stoffen Anlass bieten könnte.

Von wesentlichen pathologischen Veränderungen des Körpers nach Santoningenuss wissen wir nur, dass vorübergehend Icterus auftreten kann. Im Harn findet sich sehr bald, nachdem Santonin genommen worden, eine Substanz, die durch Kali intensiv roth wird, ähnlich der Chrysophansäure. Die chemische Natur der diese Reaction bedingenden Substanz bedarf noch weiteren Studiums[4]).

§. **310.** Das Santonin kommt in farblosen Schuppen oder rectangulären Säulen krystallisirt vor. Am Lichte wird es gelb (Photosantonin). Spec. Gew. 1,257 (nach Alms 1,247). Es ist geruchlos, in alkoholischer Lösung bitter schmeckend. In Wasser löst sich Santonin, namentlich in der Kälte, sehr schwer, leichter in Alkohol (bei 17° in 43 Theilen von 0,848 sp. Gew., bei 80° in 2,7 Theilen) und in (4,35 Theilen) Chloroform. Aether nimmt ebenfalls geringe Mengen (bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1,72%) auf. Verdünnte Säuren erhöhen die Löslichkeit in Wasser nicht in auffälliger Weise, dagegen soll Chlorwasser das Santonin lösen, die Lösung nach einiger Zeit farb-

---

1) Jahresb. f. Pharm. Jahrg. 1874 u. Bullet de l'acad. roy. de méd. J. 1871 u. 1874.

2) The Dublin quart. Journ. of med. science. Jahrg. 1870, November p. 266.

3) Mitunter auch in Form des Natrum santonicum und Hydrargyrum oxydulatum santonicum.

4) Vergl. übrigens Chem. Centralbl., 10, p. 1094, ferner Kraus „Ueber Wirkungen d. Santonins", Tübingen 1869 u. Eckmann im Upsala Läkarefören. Bd. 5, p. 237. Ueber eine Vergiftung mit Flores Cinae. Pharm. Ctrh. Jahrg. 15, p. 321.

lose Krystalle absetzen. Auch concentrirtere Salpetersäure, ferner Essigsäure von 1,073 sp. Gew. und Salzsäure von 1,2 sp. Gew. lösen beim Erwärmen (Wittstein), und auch hier werden beim Erkalten der Lösung farblose Krystalle ausgeschieden. Wässrige Phosphorsäure von 1,25 sp. Gew. löst in der Wärme; Zusatz von Wasser fällt wieder. Concentrirte Schwefelsäure löst anfangs farblos, auch hier soll Wasser unverändertes Santonin wieder ausfällen. Bei längerem Stehen wird die Schwefelsäurelösung von der Oberfläche aus roth werden und dann werden, wenn Wasser hinzutritt, rothe oder braune Harzflocken ausgefällt. Verdünnte Kali- oder Natronlauge, auch alkoholische Kali- und Natronsolution lösen das Santonin, letztere, indem vorübergehend eine röthliche Färbung der Flüssigkeit eintritt, die, nachdem das Santonin vollkommen gelöst worden, wieder schwindet. Die alkoholische Lösung des Santonins lenkt die Polarisationsebene nach links ab $[\alpha]$ j = -230^0. Beim Erwärmen auf 169—170^0 schmilzt das Santonin und wird beim Erkalten wieder krystallinisch. Etwas höher erhitzt, resultirt eine Masse, die beim Erkalten nicht wieder krystallinisch wird, deren Krystallinität aber nach längerem Erwärmen auf 40—50^0, auch bei Einfluss von Weingeist- und Aetherdämpfen, sowie beim Benetzen mit Essigsäure, Salzsäure etc. wiederkehrt. Nicht viel über seinem Schmelzpunkte verdampft Santonin zu weissen Dämpfen, die sich zu farblosen Nadeln verdichten; schnell erhitzt färben sich Santonin und auch seine Salze braun, die erkaltete Masse wird von Alkohol mit rother Farbe gelöst. Uebermangansaures Kali und chromsaures Kali werden bei Gegenwart von Schwefelsäure von Santonin langsam zersetzt.

Das Santonin hat die Eigenschaften eines Anhydrides. Aus den mit freien Alkalien bereiteten Lösungen werden beim Erkalten salzartige Verbindungen erhalten, die in Wasser löslich sind. In diesen Lösungen entsteht auf Zusatz von Säuren nur allmählig ein Niederschlag von Santonin; Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul fällen aus nicht zu verdünnten Lösungen Niederschläge der Santoninsalze dieser betreffenden Basen, von denen die des Kalkes, Eisenoxyduls, Bleies, Quecksilbers farblos, das Eisenoxydsalz gelb, das Kupferoxydsalz grün sind.

§. 311. Würde Santonin in einem Untersuchungsobjecte vorhanden sein, so würde es bei der Untersuchung auf Alkaloide kaum Störungen machen, da bei einer Digestion mit säurehaltigem Wasser nur Spuren davon gelöst werden. Sollte aber ein kleines Quantum dieses Körpers in saurer Lösung suspendirt sein, so würde es schon bei dem Ausschütteln dieser mit Benzin fortgenommen werden (§. 161. IV) und im Verdunstungsrückstande der ersten Benzinlösung zu suchen sein. Aus alkalischen Flüssigkeiten geht es nicht in Benzin, Aether, Amylalkohol oder Chloroform über; nur dort, wo es in einer sauren Flüssigkeit als freies Santonin vorkommt, kann es durch die genannten Lösungsmittel aufgenommen werden. Am leichtesten würde sich Santonin beimengen können, wenn man nach §. 195 auf Piperin prüft.

Bei der Untersuchung auf Mineralsäuren, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure mit Alkohol (siehe §. 554) würde ebenfalls Santonin in Lösung gehen. Die geringe Acidität, die das Letztere besitzt, zusammen genommen mit den übrigen bereits oben besprochenen Eigenschaften würden leicht einer Verwechselung mit jenen vorbeugen. Vor Verwechselung mit der Pikrinsäure schützt die Farbe der Letzteren.

Bei der Untersuchung auf Pikrotoxin würde Santonin, welches etwa in Form eines Salzes in der Lösung wäre, durch Bleiessig präcipitirt werden. Sollte aber die Behandlung mit letzterer Flüssigkeit unterblieben und nach dem Ansäuern mit Säure frei gewordenes Santonin in den Amylalkohol übergegangen sein, so würde die Schwerlöslichkeit des Santonins in Wasser einem Irrthume vorbeugen. Am leichtesten könnte Santonin mit dem Cantharidin verwechselt werden; in der That können die für dieses empfohlenen Abscheidungsmethoden zur Abscheidung des Santonins benutzt werden. Man würde namentlich die leichtere Löslichkeit des Santonins in Alkohol zu einer Trennung, die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins und das Verhalten des Santonins gegen alkohol. Kalilauge zur Unterscheidung beider verwerthen müssen.

Cantharidin.

§. **312.** Der hauptsächlichste Bestandtheil der spanischen Fliegen[1]) (Lytta vesicatoria Fabr. und Lytta Pallasii Br.) und der aus diesem bereiteten pharmaceutischen Präparate (Tinctura, Unguentum, Oleum infusum, Emplastrum Cantharidum), auf den namentlich die blasenziehende Wirkung dieser zurückgeführt werden muss. Auch in einigen anderen Lyttaarten und in verwandten Insecten aus der Gattung Mylabris, Meloe etc. findet sich derselbe Bestandtheil.

Mit den spanischen Fliegen ist und wird noch jetzt nicht selten Missbrauch getrieben und dieselben bilden daher verhältnissmässig oft den Gegenstand forensisch-chemischer Untersuchungen. Namentlich ist es das Pulver und die Tinctur dieser Substanz, welche häufig ihrer vermeintlich erotischen und abortiven Wirkungen halber in verbrecherischer Absicht angewendet worden. Ob eine Vergiftung mit tödtlichem Ausgange, die durch reines Cantharidin veranlasst worden, bereits einmal beim Menschen zur Beobachtung gekommen, kann ich nicht entscheiden[2]). Cantharidin wirkt sowohl im freien Zustande, als wo es an Basen gebunden vorkommt, sehr giftig. Die wässrige Lösung seines Kali-, Natron-, Magnesiasalzes etc. zeigt namentlich auch gleiche blasenziehende Wirkung als Cantharidin selbst.

§. **313.** Unter den Erscheinungen[3]), die gewöhnlich bei einer Vergiftung durch innerlichen Gebrauch von Cantharidin oder Canthariden

[1]) Die käuflichen Canthariden enthalten zwischen 0,33—0,52 % Cantharidin. Ueber andere blasenziehende Insecten ist eine Abhandlung Cooke's einzusehen, welche sich in mehreren Nr. des Jahrg. 1871 des Pharmaceutical Journ. und Transact. befindet, ferner Beguin „Hist. des Insectes vesicants". Soisson 1874.

[2]) Ueber einen pharmacologischen Versuch an einem Menschen, der allerdings ziemlich ernsthafte Resultate herbeiführte, berichtet Schroff (Zeitschr. d. Ges. der Aerzte in Wien), XI. Jahrg., p. 490.

[3]) Ausführlicher habe ich über diesen Gegenstand in der Pharmaceutischen Zeitschr. f. Russland, Jg. VI, p. 1 u. den Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 234 berichtet.

beobachtet worden, sind folgende hervorzuheben. Das heftige Erbrechen, das meist bald nach der Intoxication erfolgt und welches den Chemiker auffordert, den erbrochenen Massen eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, die Entzündungserscheinungen, die in der Mundhöhle, im Oesophagus, Magen und Darm, soweit das Gift vorgedrungen, selten fehlen, die Entzündungen in der Niere, in der Harnröhre, falls nach der Intoxication noch Harn gelassen worden und von denen die erstere sich schon durch grosse Mengen von Faserstoffgerinnsel, Eiweissgehalt und alkalische Reaction im Harn anzeigt. Dass selbst bei unmässig ausgedehnter äusserlicher Anwendung von Cantharidin (Spanischfliegenpflaster, nament-Cantharidensalbe) tödtliche Vergiftungen möglich sind, ist nachgewiesen. Bei subcutaner Application kleiner Mengen des Giftes, auch bei direkter Injection ins Blut, sieht man bei Katzen und Hunden schnell den Tod eintreten. Wenn bei der letztbezeichneten Anwendung allerdings meistens die Entzündung im Tractus intestinalis weniger ausgesprochen ist, so wird sie doch selten ganz vermisst, auch lässt sich insofern eine Wirkung auf denselben nachweisen, als dem Tode meist Erbrechen und starke Durchfälle, namentlich aber eine ganz exquisite Absonderung von Schleim in den Tractus vorauf gehen. Die Nieren- und Harnröhren-Entzündung bleibt auch bei subcutaner Anwendung oder Injection ins Blut nicht aus, falls es überhaupt zur Harnabsonderung kommt.

§. **314.** Ueber die chemische Natur des Cantharidins waren irrige Ansichten verbreitet. Anfangs für ein Alkaloid angesprochen, wurde es, nachdem das Fehlen des Stickstoffs in ihm nachgewiesen worden, den sogenannten indifferenten Giften zugezählt. Seine grosse Schwerlöslichkeit in Wasser machte es nothwendig, für die Art, wie es im Körper resorbirt werde, ziemlich künstliche Hypothesen aufzustellen. Durch Versuche, die ich selbst angestellt, oder durch meine Schüler ausführen liess[1]), ist es bewiesen, dass das Cantharidin, das Anhydrid einer Säure ist, welche von Kali-, Natron- und Ammoniaksolution ziemlich leicht gelöst und in geringer Menge auch von Schwefel-, Phosphor- und Milchsäure aufgenommen wird. Die so entstehenden Verbindungen diffundiren sehr schnell durch thierische Häute. Selbst die Salze mit Kalk, Magnesia und Thonerde und den schweren Metallen sind meistens, wenn auch schwer löslich, so doch nicht ganz unlöslich. Auch Kochsalzlösung allein, mit Cantharidin auf eine Dialysatorfläche von thierischer Blase gebracht, vermittelt innerhalb 24 Stunden den Durchgang von soviel Cantharidin, dass man damit beträchtliche Blasen ziehen kann. Die Symptome, welche wir bei einer Vergiftung mit Cantharidin beobachteten, machen

---

1) Vergl. Архивъ судебн. мед. и обществ. гиг. T. 1. — Pharm. Zeitschrift für Russl. Bd. 3, p. 165 und 6, p. 1 und 143. — Blum: „Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins.“ Magist. Dissertation. Dorpat 1865. — Radecki: „Die Cantharidinvergiftung.“ Doctordissert. Dorpat 1866. — Masing: „Die Salze des Cantharidins mit unorg. Basis.“ Magist. Dissert. Dorpat 1866.

einen schnellen Uebergang in das Blut wahrscheinlich. Zur Vermittlung der Resorption scheinen sowohl die sauren wie alkalischen Verdauungssäfte sehr geeignet zu sein.

Dass aber ein solcher Uebergang von unverändertem Cantharidin ins Blut wirklich stattfindet, dass dieses Gift sogar theilweise durch den Harn wieder entleert wird und dass sich durch das Vorhandensein des Cantharidins im Harne die Entzündungen in Niere, Blase und Harnröhre erklären, dafür sind die nöthigen Beweise bereits geliefert worden[1]).

Wie aus dem Blute und Harne, so haben wir auch aus Leber, Nieren Herz, Hirn, Muskelfleisch, namentlich aber aus dem Inhalte des Magens und Darmes und aus den Faeces damit vergifteter Thiere das Gift wieder abgeschieden. In den erstgenannten Organen fand sich das Gift auch nach subcutaner Application. Da bei Cantharidinvergiftungen, so oft sie untersucht worden, stets auch die Faeces und der Inhalt der untersten Theile des Darmes noch Cantharidin enthielten, sobald die Ueberbleibsel der grünen Flügeldecken den Beweis lieferten, dass die gifthaltige Substanz bis dorthin vorgedrungen, da also vom Tractus intestinalis aus keine vollständige Aufnahme in die Saftcirculation geschieht, so würden auch diese Objecte bei der chemischen Untersuchung berücksichtigt werden müssen. Im Harne liess sich bei Vergiftung mit Cantharidin fast stets dann von dem Gifte nachweisen, wenn dasselbe alkalisch reagirte und Albumin enthielt. Cantharidingehalt habe ich in dem Inhalte einer durch Spanischfliegenpflaster gezogenen Hautblase trotz häufigem Suchen niemals darthun, dagegen das Vorhandensein vom Cantharidin im Harn nach äusserlichem Gebrauch von Spanischfliegenpflaster oder Unguentum cantharidum unzweideutig feststellen können. Auch Pettenkofer hat schon früher einmal in dem Blute eines Knaben, dem kurz vor dem Tode ein Emplastrum Cantharidum auf das Rückgrat gelegt war, eine blasenziehende Substanz constatirt.

Ein anderer Punkt, den man früher irrthümlich beurtheilte, ist der Grad seiner Beständigkeit gegen zersetzende Einflüsse. Wenn man das Cantharidin für sehr unbeständig gehalten, so kann ich dem die Behauptung entgegenstellen, dass gerade im Gegentheile kaum eine organische Säure existirt, die sich grösserer Beständigkeit zu erfreuen hätte. Man hat früher bei Vergiftungen mit Cantharidin kaum gewagt, auf dasselbe zu suchen, weil man erwartete, dass es schon zersetzt sein werde. Wir haben aus einer Katzenleiche, die nach der Vergiftung mit Cantharidin 84 Tage in einem geheizten Raume aufbewahrt war, noch Cantharidin wiedergewinnen können und ich zweifle nicht daran, dass es aus einer exhumirten menschlichen Leiche noch nach 6 Monaten wieder isolirt werden könnte.

§. **315.** Das Cantharidin bietet ein interessantes Beispiel einer Substanz dar, die für einzelne Thiere (Kaninchen, Hunde, Katzen, Enten)

---

[1]) Vergl. Radecki a. a. O. und Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 6, p. 1.

ein starkes Gift, für andere, trotzdem es bei ihnen resorbirt und später excernirt wird, ganz ohne Wirkung zu sein scheint (Igel, Hühner, Truthühner, Frösche). Im Muskelfleische von Hühnern, die mit spanischen Fliegen gefüttert waren, lässt sich Cantharidin deutlich nachweisen. Eine mit solchem Fleische gefütterte Katze haben wir unter allen Symptomen einer Cantharidinvergiftung sterben sehen.

§. **316.** Wenn man früher hie und da den Versuch, Cantharidin bei einer Vergiftung darzuthun, anstellte, so ging man dabei von der Ansicht aus, dass das Cantharidin, als indifferenter Körper frei und in Aether (Chloroform) löslich, im Untersuchungsobjecte vorliegen müsse. Man begnügte sich deshalb damit, das Object auszutrocknen und den gepulverten Rückstand desselben mit Aether[1]) zu erschöpfen, oder man schüttelte, wenn der Gegenstand der Untersuchung flüssig war, wohl geradeswegs mit Aether oder Chloroform[2]). Diese Behandlungsweise liefert nicht einmal das in den spanischen Fliegen vorhandene Cantharidin vollständig.

Th. und A. Husemann haben in ihrem Handbuche der Toxicologie eine Methode angegeben, durch welche das Cantharidin abgeschieden werden soll. Sie lassen das Object austrocknen und ziehen den zerriebenen Auszug mit Aether-Alkohol aus. Der so gewonnene Auszug wird auf ein kleines Volum verdunstet, mit Magnesia zur Trockne gebracht und der hier bleibende Rückstand wiederholt mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten der Aetherlösung soll das Cantharidin hinterbleiben.

Abgesehen davon, dass manche Salze des Cantharidins in Aether-Alkohol unlöslich sind, habe ich an dieser Methode auszusetzen, dass Cantharidin, mit Magnesia zur Trockne gebracht, wenn nicht immer vollständig, so doch theilweise in ein Magnesia-Salz umgewandelt wird, welches in Aether fast unlöslich ist.

Bevor ich auf Besprechung der zur Abscheidung des Cantharidins brauchbaren Methoden eingehe, muss ich auf einige Eigenthümlichkeiten desselben aufmerksam machen, die als Grundlage der Methode anzusehen sind. Cantharidin ist allerdings in Wasser sehr schwer löslich, aber nicht unlöslich, es scheint namentlich im Momente, wo es aus einer seiner salzartigen Verbindungen durch stärkere Säuren abgeschieden wird, leichter gelöst zu werden. In warmem Wasser, in Salzlösungen (Kochsalz), in verdünnten Säuren ist es leichter löslich, als in kaltem destillirtem Wasser. Aus sauren wässrigen Lösungen lässt es sich durch Benzin, Aether, Chloroform, Amylalkohol ausschütteln, ebenso wo freies Cantharidin in einer wässrigen Flüssigkeit suspendirt ist. Aus diesem Grunde kann man dem Cantharidin bei der Untersuchung auf Alkaloide begegnen (§. 161. IV). Es können zur Untersuchung auf Cantharidin demnach die betreffenden Proben von der Untersuchung auf Alkaloide verwendet werden. Doch ist

---

[1]) Vergl. z. B. Barruel in den Annal. d'. Hyg. publ. T. 13 (1835), p. 455, der es so in Chocolade und in einem alkoholischen Getränke aufsuchte.

[2]) Tichborne cfr. Wittsteins Vierteljahrschr. Bd. 13 (1864), p. 429.

man nicht immer sicher, dass durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure alles Cantharidin dem Objecte entzogen wird. In Wasser lösliche Basen, auch Magnesia- und Zinkoxyd, verbinden sich mit dem Cantharidin zu Salzen, die in Wasser leichter löslich sind, als das freie Cantharidin. Aus der Lösung dieser Salze lässt sich Cantharidin durch Aether, Chloroform etc. nicht ausschütteln. Ich habe bisher nur ein Salz (mit Chromoxyd) kennen gelernt, welches in Chloroform löslich ist. Aus den Salzen mit Kali, Natron etc. wird Cantharidin durch stärkere Säuren wieder abgeschieden. Nur bei Einwirkung von Ammoniak scheint, nach Masing mitunter das entstandene Salz in eine amidische Verbindung umgewandelt zu werden, die mit Säuren keinen Niederschlag von Cantharidin liefert. Durch Eindampfen mit überschüssigem Kali würde diese letztbezeichnete Verbindung, welche mitunter bei Eintritt der Fäulniss in Körpertheilen entstehen könnte, wieder zersetzt. Wenn in einer Kalilösung von Cantharidin zugleich Fettsäuren vorhanden sind, so bleibt beim Uebersättigen mit Schwefelsäure das Cantharidin in der wässrigen Flüssigkeit. Ein Alkoholauszug aus Canthariden, mit schwefelsäurehaltigem Wasser verdünnt, scheidet das gelöst gewesene Fett ab, welches unter diesen Umständen ebenfalls kein oder wenig Cantharidin enthält.

Cantharidin ist zwar an sich wenig flüchtig, in beträchtlicherer Menge sublimirt es erst bei etwa 180°. Dagegen wird es in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen, Alkoholdämpfen etc. schon bei weit niederer Temperatur verflüchtigt. Hierüber sind weitere Mittheilungen von Rennard geliefert[1]).

Die Abscheidung des Cantharidins gelingt am Besten durch Ausschütteln mit Chloroform. Man erhält dabei meist fetthaltige Rückstände, welche bei mikroskopischer Beobachtung, falls auch überhaupt Cantharidin in ihm enthalten sein sollte, doch nur dann krystallinische Partikelchen zeigen dürften, wenn grössere Mengen des Giftes zu erwarten sind. Dagegen wird, selbst wenn nur 0,00014 Gramm Cantharidin anwesend sind, dieses Quantum hinreichen, um auf der Oberhaut des menschlichen Körpers Blasen hervorzurufen. Sollten keine Fette im gewonnenen Rückstande vorhanden sein, so kann man, bevor man ihn auf seine blasenziehende Eigenschaft prüft, einige Tropfen Mandelöl zumengen.

Bei Untersuchung von Harn kann man so verfahren, dass man denselben auf $^1/_2$ oder $^1/_4$ seines ursprünglichen Volums verdunstet, mit Schwefelsäure stark sauer macht und direct mit Chloroform behandelt. Nur wenn grosse Mengen Eiweiss vorhanden wären, kann ich nicht zur Benutzung dieser Methode rathen.

Einzelne Proteinstoffe haben eine Neigung das Cantharidin so fest zu halten, dass es erst dann an Lösungsmittel abgegeben wird, wenn jene zerstört worden. Es hat desshalb grosse Mühe gemacht, Cantharidin im Blute nachzuweisen, was umsomehr auffallen musste, als einer Mittheilung

---

1) „Das wirksame Princip im wässrigen Destillate der Canthariden", Diss. Dorpat 1871.

Buhl's[1]) zufolge, es Pettenkofer gelungen war, im Herzblute eines jungen Menschen, der mehrere Tage, nachdem man ihm ein Vesicator auf das Rückgrat gelegt hatte, verstorben war, Cantharidin dadurch darzuthun, dass er das Blut ohne Weiteres mit Aether behandelte. Der Rückstand nach Verdunsten des Aetherauszuges hat auf der Conjunctiva eines Kaninchens Blasen gezogen[2]).

Die Methode, durch die wir immer glücklichen Erfolg bei Untersuchung von Blut und Körpertheilen auf Cantharidin erzielen konnten, ist folgende: Die zu untersuchenden Substanzen werden, wenn nöthig, fein zerschnitten, mit Kalilauge (1 Theil Kalihydrat auf 12—15 Th. Wasser)[3]) in einer Porzellanschale so lange gekocht, bis eine durchaus gleichartige Flüssigkeit entstanden ist. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie erkaltet, wenn nöthig, mit soviel Wasser verdünnt, dass sie nicht allzu dickflüssig ist, dann mit Chloroform ausgeschüttelt, um Verunreinigungen fortzunehmen, endlich, nachdem das Chloroform abgetrennt worden[4]), mit Schwefelsäure soweit übersättigt, dass sie stark sauer reagirt und sogleich mit etwa dem 4fachen Volum Alkohol von 90—95 $^0/_0$ Tr. gemischt. Das Gemisch wird eine Zeitlang im Sieden erhalten, dann heiss filtrirt, das Filtrat möglichst stark erkaltet und noch einmal filtrirt, dann durch Destillation vom Alkohol befreit. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit wird nun mit Chloroform in der oben beschriebenen Weise behandelt, nachdem zuerst die an den Wandungen der Retorte haftenden Substanzen, soweit sie in Chloroform löslich sind, durch dasselbe aufgenommen worden. Alle Chloroformauszüge werden mit Wasser gewaschen, dann verdunstet, der Rückstand mit etwas heissem Mandelöl aufgenommen und auf seine blasenziehende Kraft untersucht. Aus Gemengen von 0,1 Grm. Cantharidenpulver mit 100 CC. Speisemischung konnte ich so noch Cantharidin abscheiden.

Die nach obiger Methode durch Erhitzen mit Kali erhaltene Masse kann man auch der Dialyse unterwerfen, dann das Diffusat mit Schwefelsäure übersättigen und sogleich mit Chloroform ausschütteln.

Der Versuch, aus dem Rückstande der obengenannten Körpertheile krystallinisches Cantharidin zu gewinnen, wird mitunter erfolglos bleiben.

---

1) Zeitschr. f. rat. Med. von Henle u. Pfeufer. Bd. 8 (1856), p. 32.

2) Radecki hat mehrmals cantharidinhaltige Verdampfungsrückstände, die auf der Haut unseres Körpers oder an den Lippen junger Katzen deutlich Blasen zogen, auf die Conjunctiva eines Kaninchens gebracht. Es entstand dadurch wohl eine Entzündung der Binde- und Hornhaut; Blasen auf der Conjunctiva hat er niemals entstehen sehen. Seine Erfahrungen stimmen mit denen Puczniewsky's (De veninis praesertim Cantharidino etc. post intoxicationes in sanguine reperiendis. — Diss. inaug. — Dorpat 1858, p. 16). In Bezug auf die Angabe des Letzteren, dass häufig ohne nachweisbare äussere Veranlassung Bläschen auf der Conjunctiva der Kaninchen entstehen, haben wir keine eigenen Erfahrungen gesammelt.

3) Blut bedarf etwa das Doppelte an Kalilauge.

4) Vergl. auch Husemann im N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 30, p. 1.

Von der blasenziehenden Eigenschaft überzeugt man sich am besten, indem man das noch warme, in Oel aufgenommene Residuum in ein Stück sogenannter englischer Charpie einziehen lässt und dies mit Heftpflaster auf der Brust[1]) befestigt. Vergleichende Versuche haben bewiesen, dass, wenn ein Rückstand noch im Stande ist, auf der Conjunctiva eines Kaninchens oder Kätzchens Entzündung hervorzurufen (Blasen entstehen auch bei Katzen nicht), er auch sicher noch geeignet ist, auf der Brust eine Blase oder doch eine starke Hautröthung zu veranlassen. Wenn wir auch zugeben, dass kleinste Mengen von Cantharidin durch die Blasen erkannt werden mögen, welche ein solcher Rückstand auf der inneren Lippenfläche von jungen Hunden oder Katzen zieht (Bretonneau), so haben wir doch meistens diesen Versuch nicht angestellt, weil bei den nicht unbedeutenden Schmerzen, bei dem fortwährendeu Lecken, Abstreifen der betroffenen Stelle mit den Pfoten etc., wir oft kaum entscheiden konnten, was Folge einer Application von Cantharidin oder anderer ätzender Substanz, und was den vom Thiere selbst vorgenommenen Angriffen zugeschrieben werden müsse.

Selbstverständlich muss man, wie ich das schon oben angedeutet habe, dafür Sorge tragen, dass nicht die Chloroformlösung, die man verdunsten will, durch anhängende Schwefelsäure verunreinigt sei. Man kann, wenn man die Säure nicht sehr sorgfältig durch Schütteln mit Wasser entfernt, sehr grosse Fehler machen.

Sollte man erwarten dürfen, dass etwas grössere Mengen (etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{30}$ Gramm) gefunden werden, so behandle man den Rückstand nach dem Verdunsten des Chloroforms mit Petroleumäther, welches fast nur Fett löst und dann mit 10 CC. 90procentigen Alkohols. Derselbe würde neben vielen fremden, färbenden Stoffen soviel Cantharidin lösen, dass mit dem Verdunstungsrückstande der Lösung Blasen hervorgebracht werden können. Der grössere Theil des Cantharidins aber würde ungelöst zurückbleiben und an seiner krystallinischen Beschaffenheit, seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, seiner Löslichkeit in Chloroform und in verdünnter warmer Kali- und Natronlauge erkannt werden.

§. **317.** Die Krystallform des Cantharidins ist zweigliedrig. Es kommen rechtwinklig vierseitige Säulen mit vierflächiger, auf die Flächen aufgesetzter Zuspitzung, häufig auch tafelförmige Krystalle vor. Schon vorhin ist auf die grosse Beständigkeit des Cantharidins und auf sein Verhalten in der Wärme hingewiesen. 100 Theile Alkohol (99% Tr.) lösen bei 18° C. 0,125 Theile; ebensoviel Schwefelkohlenstoff 0,06 Theile; Aether 0,11 Theile; Chloroform 1,20 Theile; Benzin 0,20 Theile Cantharidin. Chromsaures Kali mit Schwefelsäure gemengt, zersetzt das Cantharidin, indem das Erstere zu grünem Chromoxyd reducirt wird, dagegen sind übermangansaures Kali, in alkalischer Lösung angewendet, ferner Jodwasserstoffsäure und Natriumamalgam, auf alkoholische Lösung einwirkend, ohne Einfluss.

---

[1]) Es ist besser, auf die Brust zu legen, als auf den Oberarm, weil es an ersterer Stelle weit ruhiger und fester liegt.

Um das Cantharidin weiter zu constatiren, kann es in möglichst wenig Kali- oder Natronlauge gelöst werden. Die Lösung muss beim Verdunsten im Wasserbade Krystalle eines Salzes liefern, die in Alkohol schwer löslich sind, deren nicht zu verdünnte wässrige Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum weisse, mit Kupfervitriol und schwefelsaurem Nickeloxydul grüne, mit schwefelsaurem Kobaltoxydul rothe, mit Bleizucker, Quecksilberchlorid und Silbersalpeter weisse krystallinische Niederschläge liefert. Die Formen dieser gehören, mit Ausnahme des klinorhombischen Bleisalzes, dem rhombischen Systeme an. Mit Palladiumchlorür entsteht sofort ein gelber, haarförmig krystallinischer Niederschlag, dem später noch Krystalle, die mit dem Nickel- und Kupfersalze isomorph sind, folgen. (Vergl. Masing a. a. O.)

§. **318.** Als Corpus delicti reiche man eine Probe des Cantharidins oder seiner ebengenannten Metallniederschläge ein. Gelingt es nicht, das Gift rein zu isoliren, so muss man sich darauf beschränken, eine Probe des blasenziehenden Rückstandes, der beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibt, vorzulegen.

§. **319.** Hat man Cantharidin in Substanz abgeschieden, so kann man die aus einer bekannten Menge des Objectes gewonnene Masse auf einem tarirten Filter sammeln und wägen. Dem Gewichte der Masse muss die im Alkohol gelöste Quantität zugezählt werden[1]).

§. **320.** In verbrecherischer Absicht wird meist die Tinctur der spanischen Fliegen mit Punsch u. dergl. angewendet. Sollte in einem solchen „Liebestrank" das Gift aufgesucht werden, so kann man wie bei der Prüfung des Harns verfahren. Ist Cantharidentinctur in grosser Menge zugemengt, so wird ein solches Gemisch bei ruhigem Stehen Tropfen grünen Oeles absetzen, welches aus den spanischen Fliegen stammt, aber, da das Cantharidin in dem wässrigen Flüssigkeitsgemische bleibt, meistens nicht blasenziehend wirkt. Petroleumäther entzieht dieses Oel.

§. **321.** Ist eine Vergiftung durch Cantharidenpulver ausgeführt, so wird man die Contenta und Faeces selten vergeblich auf Ueberbleibsel der grünen Flügeldecken dieser Thiere untersuchen. Nach mehreren Tagen, selbst Wochen werden sich dieselben in Falten der Magen- und Darmschleimhaut finden. Hat man grössere Mengen zu erwarten, so suche man durch Schlemmen mit Wasser diese Rudimente abzuspülen. Ist von der Intoxication bis zum Tode längere Zeit vergangen, so spanne man Stücke der Magen- und Darmschleimhaut möglichst straff auf eine Glas- oder Holzplatte, lasse trocknen und sehe nach dem Trocknen zu, ob sich grünlich flimmernde, scharfkantige Partikelchen auffinden lassen (Poumet). Da die Flügeldecken der Fäulniss lange widerstehen, darf man auch in monatelang beerdigt gewesenen Leichen nach ihnen suchen.

§. **322.** Dass man dort, wo Cantharidin in kleinen Mengen nachgewiesen, die Frage nicht ausser Acht lassen muss, ob dasselbe nicht etwa

---

[1]) Siehe darüber meine „Werthbest. starkwirk. Droguen."

von einem angewendeten Cantharidenpflaster oder von länger fortgesetztem Gebrauch von Einreibungen mit Tinctura oder Unguentum Cantharidum herstamme, geht schon aus dem früher Gesagten hervor (§. 314). Sehr wichtig ist auch die Frage, ob in einem Untersuchungsobjecte gefundenes Cantharidin nicht etwa zufällig (mit der Nahrung) in dasselbe gelangte (vergl. §. 315).

§. **323.** Es bleibt die Frage zu erörtern, ob nicht nach den Methoden, die ich hier für die Abscheidung des Cantharidins gegeben habe, auch andere blasenziehende Gifte, die mit demselben verwechselt werden können, zu isoliren sind. Ich muss dies für alle bekannten blasenziehenden Gifte verneinen, wenigstens in Bezug auf die Methode, bei welcher Eindampfen mit Kalilauge in Anwendung kommt. Von blasenziehenden Stoffen wird das ätherische Senföl[1]) bei der bezeichneten Behandlung theils verflüchtigt, theils zersetzt (§. 82). Die wirksamen Bestandtheile des Euphorbiums[2]) und des Seidelbastes (§. 330) widerstehen ebenfalls der Einwirkung von starkem Kali nicht. Anemonol und Anemonin werden vom Kali gelöst und aus der Lösung wieder abgeschieden, haben aber dann ihre blasenziehende Kraft eingebüsst. Beide sind Bestandtheile mancher einheimischer Anemone- und Ranunculus-Arten. Sie sind flüchtig. Im Aqua Pulsatilla der Pharmacopoe findet sich Anfangs nur Anemonol, welches durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Beim Aufbewahren des Aqua Pulsatilla spaltet sich diese Substanz in Anemoninsäure und Anemonin, und dann kann letzteres durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt werden.

Das Cardol, der blasenziehende Stoff der sog. Elephantenläuse (Anacardia orientalia und occidentalia — Früchte von Anacardium occidentale L. und Semecarpus Anacardium L.) wird bei kurzer Einwirkung von verdünnter Kalilauge allerdings nicht völlig zerstört. Durch spätere Behandlung mit Alkohol, Schwefelsäure und Chloroform wird eine Substanz isolirt, die wenigstens Hautröthung verursachen kann. Lässt man längere Zeit concentrirtere Kalilösung in der Wärme einwirken, so wird es vollständig zerlegt.

Uebrigens ist Cardol gelb, ölig, geruchlos, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Kalilauge verwandelt in gelbe zähe Masse, die sich an der Luft roth färbt. Alkoholische Kalilösung nimmt anfangs farb-

---

[1]) Ebenso die flüchtigen Schärfen der Rhizoma Ari und des Bulbus Scillae. In den Blättern des Rhus Toxicodendron hat Maisch eine flüchtige Säure als wirksamen Bestandtheil erkannt. Dieselbe ist der Ameisensäure nicht unähnlich, giebt aber ein sehr schwer lösliches Bleisalz und ein Quecksilberoxydulsalz, welches beim Erwärmen nicht reducirt wird. Sie wirkt blasenziehend (cfr. Ztschr. f. Chem. Jahrg. 1866, pag. 218). Ihre Abscheidung könnte wie bei der Essigsäure versucht werden. Ueber eine Vergiftung siehe Jahrb. f. Med. Bd. 123, p. 295.

[2]) Vergl. Flückiger im N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 29, p. 130 u. p. 136.

los auf, die Lösung wird durch Bleiessig weiss gefällt, der Niederschlag wird an der Luft roth.

Die Angabe von Wilms, dass sich in den Arnikablüthen ein wie Cantharidin wirkender und wie dieses zu isolirender Stoff finde, hat sich mir nicht bestätigt[1]).

§. **324.** Ueber den in den spanischen Fliegen beobachteten flüchtigen Stoff, der bei einer Destillation des angefeuchteten Pulvers schon bei 100° mit Wasserdämpfen überdestillirt und dessen wässrige Lösung, bei Thieren innerlich angewendet, dem Cantharidin ähnlich wirkt, wissen wir durch Rennard, dass es mit diesem identisch ist. In den Angaben der älteren Autoren über Aqua Tofana findet man fast überall, dass eine Art dieses, seiner Zeit so gefürchteten, Giftes ein Destillat von Wasser (Weingeist) mit Canthariden repräsentire.

Drastica und harzige Substanzen.

§. **325.** Diese Substanzen kommen uns meistens als Beimengungen alkoholischer Flüssigkeiten, seltener in Leichentheilen zur Untersuchung. Ich will deshalb und weil wir über ihr Verhalten im Thierkörper nur sehr wenig wissen, besonders auf die Frage, wie sie in alkoholischen Getränken aufgesucht werden können, eingehen.

§. **326.** Um eine alkoholische Flüssigkeit auf Aloe, Myrrha, Jalapenharz, Lärchenschwamm (Agaricum), Coloquinten u. dergl. zu prüfen, verdunstet man eine Portion derselben im Wasserbade. Der trockene Rückstand würde, nachdem er gepulvert worden, zunächst mit Wasser von den darin löslichen Stoffen befreit und dann wieder getrocknet werden. Beim Behandeln mit Aether oder Chloroform muss er an diese Lösungsmittel die harzigen Bestandtheile des Lärchenschwammes, der Myrrha und des Scammonium abgeben, diejenigen aus der Aloe, den Coloquinten, der Jalapa sind darin unlöslich.

Das Harz des Lärchenschwammes löst sich auch in Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzin, wenig in wässriger Sodalösung, nicht in Petroleumäther. Kochende Lösung von Oxalsäure entzieht ihm nichts, das Filtrat wird durch Gerbsäure nicht verändert. Das Harz des Lärchenschwammes ist röthlich gefärbt, sehr bitter.

Das Myrrhenharz (d. h. der in Alkohol lösliche Bestandtheil der Myrrha) ist in Schwefelkohlenstoff nur zur Hälfte löslich, der Rückstand löst sich in Weingeist. Das in Schwefelkohlenstoff gelöste färbt sich, wieder verdunstet mit 20—25 % Salpetersäure befeuchtet, violett. Myrrhenharz giebt an wässrige Sodalösung kaum etwas ab. Das Myrrhenharz zeigt namentlich beim schwachen Erwärmen den charakteristischen Geruch der Myrrha, es ist weit weniger bitter und schmeckt mehr aromatisch als das Harz aus dem Lärchenschwamme.

---

[1]) Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874.

Scammoniumharz ist nicht bitter, an Schwefelkohlenstoff giebt es nur etwa 2 % ab, an Sodalösung nichts. Mit Salpetersäure gekocht, schmilzt es zu öligen Massen, die Salpetersäure wenig färben.

Der in Aether und Chloroform unlösliche Theil des Rückstandes könnte den harzigen Bestandtheil der Aloe, Coloquinten und Jalape enthalten. Eine kalte wässrige Lösung von Soda würde vorzugsweise nur die der Aloe und den Coloquinten entstammenden Stoffe lösen, der nicht bitter schmeckende Bestandtheil der (ächten) Jalape, Convolvulin [1]) bleibt grösstentheils ungelöst. Derselbe ist in Aether und Benzin unlöslich. Chloroform löst höchstens 7 % davon, er wird durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt.

Aloeharz ist bitter, leicht löslich in wässriger Sodalösung. An wässrige Solution von Oxalsäure giebt es einen Theil ab, letzterer liefert mit Gerbsäure reichliches Präcipitat. Das Aloeharz giebt, mit Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) gekocht, eine gelbrothe Lösung. Wird diese vom Säureüberschusse durch Verdunsten befreit, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, so entsteht beim Erwärmen mit etwas Kali und Cyankalium dunkelblutrothe Färbung, ebenso, falls mit Kali und Schwefelammonium oder Kali und Traubenzucker erhitzt wird. — Das Aloeharz wird auch von einer wässrigen Traubenzuckerlösung aufgenommen, die den löslichen Stoff der Coloquinten ungelöst lassen würde (vergl. weiter §. 329 und 330).

Der in Alkohol lösliche Theil der Coloquinten ist äusserst scharf bitter. Zum grossen Theil ist er löslich in Soda und Oxalsäuresolution. Die Lösung in letzterem Vehikel wird durch Gerbsäure gelbweiss präcipitirt. In Salpetersäure ist der aus den Coloquinten ausgezogene Stoff nur zum kleinsten Theile löslich, indem er dieselbe gelb färbt [2]). Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Colocynthin hochroth, mit Fröhde'schem Reagens schön kirschroth. Durch Benzin kann man das Colocynthin aus der wie zur Untersuchung auf Alkaloide vorbereiteten sauren und alkalischen wässrigen Flüssigkeit ausschütteln, noch besser durch Chloroform oder Amylalkohol aus alkalischer wässriger Flüssigkeit (§. 161, ferner §. 329 ff.).

Ebenso verhält es sich mit dem Elaterin, das Glycosid des in der Medicin benutzten Springgurkenextractes (Elaterium). Elaterin unterscheidet sich vom Colocynthin durch die gelbe, allmählig ins rein Rothe übergehende Farbe, welche ihm reine Schwefelsäure ertheilt und dadurch, dass es mit Fröhde'schem Reagens nur gelb, nicht violett gefärbt wird (§. 161).

Der wirksame Stoff des Guttigummis, die Cambogiasäure, ist in Alkohol und Aether mit orangegelber Farbe löslich. Beim Mischen dieser

---

[1]) Jalapenstengel geben ein Harz (Jalapin), das Aether völlig und die andern genannten Lösungsmittel zum Theil lösen und das ebenfalls durch concentrirte Schwefelsäure roth gelöst wird.

[2]) Vergleiche über diesen Gegenstand Hager, Pharm. Centralhalle 1865. p. 58 und Fresenius Zeitschr. f. Anal. Chem. Jahrg. 3, p. 482.

Lösungen mit Wasser wird dasselbe gelb gefärbt. Kali und Natron verändern die Farbe der Lösungen in blutroth, essigsaures Bleioxyd fällt mit letzteren Gemischen gelben Niederschlag von cambogiasaurem Blei.

Der scharfe Stoff des spanischen Pfeffers (Capsicin), der ebenfalls einmal bei einer solchen Untersuchung vorkommen könnte, ist ein in Alkohol, Aether und Terpentinöl lösliches, in Wasser schwerlösliches Weichharz.

Auch dieses kann man bei der Untersuchung auf Alkaloide (vergl. §. 161, III) auffinden, bei der es von saurer wässriger Flüssigkeit an Petroleumäther, reichlicher an Benzin und Chloroform, ausgeliefert wird. Das von Felletar aufgefundene, dem Coniin ähnliche Alkaloid des Capsicum wird wie dieses gesucht. Unterschiede zwischen dem Coniin und diesem Alkaloide wurden in §. 268 erwähnt.

Ueber die Bestandtheile der Gewürznelken und des Piments war in §. 235 und 257, Anm., über das Cascarillin und Absinthiin in §. 161, IV, über das Piperin §. 194 die Rede. Was die beiden ersteren angeht, so geben sie aus ihren schwefelsäurehaltigen wässrigen Auszügen an Petroleumäther das vorhandene ätherische Oel ab. Dem Gewürznelkenauszuge kann dann durch Benzin, besser Amylalkohol, das in kugeligen Drusen krystallisirende Caryophyllin entzogen werden. Der saure Auszug des Piments giebt an Benzin, Chloroform und Amylalkohol einen amorphen Stoff ab, den Schwefelsäure allmählig kirschroth, Salpetersäure mitunter violett färbt, während der alkalisch gemachte Auszug an Petroleumäther ein dem Coniin ähnliches Alkaloid überlässt. — Cascarillin und Absinthiin gehen aus sauren wässrigen Auszügen in Benzin über.

Enthält ein Liqueur Crocin, den färbenden Stoff des Saffrans, so kann dasselbe nach Entfernung des Alkohols aus dem wässrigen Verdunstungsrückstande durch Bleiessig gefällt werden. Der Bleiniederschlag wird in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt und das demselben anhaftende Crocin durch Auskochen mit Alkohol gewonnen. Die alkoholische Lösung hinterlässt es als gelbrothen Rückstand, der in Wasser und Weingeist löslich ist, in Aether schwerlöslich und der mit concentrirter Schwefelsäure indigoblau wird (dieselbe Reaction giebt aber auch der Farbstoff des Orleans und der gelben Rüben (Daucus Carota etc.).

Sollte eine der hier genannten Substanzen isolirt worden sein, so ist es nöthig, die Identität des gefundenen Stoffes mit einer Probe der reinen Drogue durch Controleversuche darzuthun.

§. **327.** Wenn einmal mit den letztgenannten harzigen oder glycosidischen Stoffen direkt eine Vergiftung stattgefunden hätte, so könnte man auch versuchen, dieselben aus dem getrockneten und dann gepulverten Untersuchungsobjecte (Erbrochenes, Speisereste, Medicamente, Magen- und Darminhalt) durch die geeigneten Lösungsmittel auszuziehen.

§. **328.** Unter den genannten Stoffen hat Köhler in Gemeinschaft mit Zwicke die Harze der echten Jalapa, der Jalapa laevis, des

Scammonium und Turpeth bearbeitet[1]). Bei mit Convolvulin vergifteten Thieren fanden sie dasselbe im Erbrochenen, im Magen- und Darminhalte wieder. Nicht nachzuweisen war es im Harne und in der Galle. Die dabei benutzte Methode bestand im Wesentlichen in einer Extraction des getrockneten Objectes mit kochendem Alkohol. Das vom grösseren Theile des Alkohols wieder befreite Extract schied beim Zumischen von Wasser das Harz ab, das durch Behandlung mit Aether und Benzin gereinigt und durch sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure erkannt wurde.

Der Nachweis des Jalapins in künstlichen Mischungen wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, mit dem Unterschiede, dass schliesslich das Harz in Aether gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, mit verdünnter Salzsäure, welche Fette ungelöst lässt, behandelt wurde und das von dieser gelöste Jalapin durch Kalilauge (Ueberschuss zu vermeiden, D.) wieder abgeschieden wurde. Letzteres wurde abfiltrirt, nochmals in Aether gelöst, nach Verdunsten desselben in Kalilauge gelöst und mit Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt. Auch hier wurde das amorph hinterbleibende Jalapin durch Schwefelsäure constatirt.

Ich habe gefunden[2]), dass sowohl die echte wie die leichte Jalapa an schwefelsäurehaltiges Wasser etwas abgiebt, welches diesem durch Amylalkohol wieder entzogen wird und die Schwefelsäurereaction wie Convolvulin und Jalapin giebt.

Köhler hat auch das Elaterin einer Bearbeitung unterzogen[3]) und dasselbe im Erbrochenen und im Harne von damit vergifteten Thieren dargethan. Seine Nachweisungsmethode kommt anfänglich mit der für Convolvulin überein. Auch hier wird aus dem eingeengten Alkoholauszuge des Objectes durch Wasser das Elaterin neben Fett abgeschieden. Beide werden abfiltrirt, in Petroleumäther gelöst, wieder abgedunstet, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung das Elaterin durch Petroleumäther ausgeschüttelt. Harn wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure direkt mit Petroleumäther behandelt. Elaterinvergiftung an einem Menschen hat Craig im Americ. Journ. of Pharm., Jahrg. 1868, p. 373, beschrieben.

Ueber Vergiftung mit Colocynthin berichtet Tidy[4]). Wenn er versuchte, im Darminhalte der verstorbenen Person Colocynthin aufzufinden, so gelang das nicht. Auch bei Hunden konnte er nur dann noch das Gift im Darmtractus darthun, wenn der Tod schnell eingetreten war.

---

[1]) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 32, p. 1 und „Die wirksamen Bestandth. der Convolvulaceen" v. G. Zwicke. Inaug. Dissert. Halle 1869.

[2]) „Beitr. z. ger. Chem.", p. 52.

[3]) N. Rep. f. Pharm. Bd. 18, p. 577 u. 602.

[4]) The Lancet. Jahrg. 1868, I, Nr. 5.

Anhang I.

Ueber Bitterstoffe als Bierbeimengungen.

§. **329.** Ich möchte hier eine Anzahl von organischen Verbindungen anschliessen, die eigentlich grösstentheils nicht zu den Giften zu rechnen sind, deren Nachweisung aber dennoch mit zur Competenz des Gerichtschemikers gerechnet werden muss, weil diese Stoffe nicht selten dem Biere zugesetzt werden, in der Absicht, Hopfen bei der Anfertigung desselben zu sparen. Insofern als mit ihrer Anwendung ein Betrug, eine Täuschung des Publikums beabsichtigt wird, die schon deshalb nicht gleichgültig ist, weil der Hopfen nicht nur als bittermachende Substanz dem Biere zugefügt wird, hat der Staat die Verpflichtung, sich in die Angelegenheit zu mengen.

§. **330.** Mit der Ermittelung fremder Bitterstoffe im Biere hat sich Enders[1]) beschäftigt. Er verdunstet das fragliche Bier zur Syrupsconsistenz und scheidet das Dextrin durch zugemischten Weingeist (3 bis 4 Volumina) ab, filtrirt und fällt aus dem Filtrate mittelst Aether den Zucker. Die filtrirte Aether-Alkohollösung wird verdunstet, ihr Rückstand in Alkohol gelöst, Wasser zugemischt und mittelst Bleiessig gefällt. Das Präcipitat wird abfiltrirt, das Filtrat vorläufig bei Seite gestellt. Der ausgewaschene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei abfiltrirt und nachdem letzteres mit Alkohol ausgewaschen worden, sowohl das erste Filtrat wie der Weingeistauszug des Schwefelbleies gemeinschaftlich verdunstet. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst, die Chloroformlösung mit vielem Wasser erwärmt, bis alles Chloroform verdunstet ist. Hopfenharz bleibt ungelöst und wird abfiltrirt. Das in Wasser gelöst bleibende muss zur Trockne verdunstet werden. Lupulin in demselben soll bitter schmecken, sauer reagiren, in Alkohol, Aether, Chloroform löslich sein und aus der Lösung in schwachem Weingeist nicht durch Gerbsäure, wohl aber durch Bleiessig gefällt werden. Aus ammoniakalischer Silberlösung fällt es keinen Silberspiegel. — Das Filtrat vom ersten Bleiniederschlage wird durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, das Schwefelblei abfiltrirt und durch heisses Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser soll man, nachdem sie durch Erwärmen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit worden, mit Tannin versetzen. Entsteht kein Niederschlag, so sind Absynthiin, Quassiin und Menyanthin abwesend. Ein Niederschlag wird abfiltrirt, mit Bleiweiss eingetrocknet, sein Rückstand mit Weingeist ausgekocht und dieser Auszug, nachdem er verdunstet worden, mit Aether behandelt. Letzterer löst Absynthiin, welches in Weingeist und vielem heissen Wasser löslich ist, aus letzterer Lösung durch Gerbsäure, aber nicht durch Bleiessig gefällt wird, sich in conc. Schwefelsäure löst und in dieser Lösung auf vorsichtigen Zusatz von

---

[1]) Arch. f. Pharm. Bd. 185, p. 225.

Wasser eine blauviolette Färbung bedingt. In ammoniakalischer Silberlösung bewirkt Absynthiin einen Silberspiegel. Aether lässt Menyanthin und Quassiin ungelöst. Beide sind in Weingeist löslich, letztere Lösung verhält sich nach Zusatz von Wasser gegen Gerbsäure und Bleiessig wie Absynthiin. Menyanthin reducirt die ammoniakalische Silberlösung, Quassiin nicht.

Im Wesentlichen gleiche Richtung nehmen die Untersuchungen von Haffstedt [1]).

Ich habe in der letzten Zeit in Gemeinschaft mit den Herren Kubicki und Zundzill [2]) den Gegenstand bearbeitet und zwar von der Frage ausgehend, ob durch die in §. 161 erwähnte Abscheidungsmethode auch die gewöhnlich zur Bierverfälschung verwandten Bitterstoffe aufgesucht werden dürfen. Der Erfolg entsprach im Allgemeinen den Erwartungen. Es liess sich darthun, dass auf Grundlage jenes Verfahrens aus saurer Lösung theils durch Benzin, theils durch Chloroform, ausgeschüttelt werden können von bisher nicht besprochenen Hopfensurrogaten: Quassiin, Ericolin, Absynthiin, Menyanthin, Cnicin (?), ein bitterer Bestandtheil der Erythraea Centaureum (nicht Erythrocentaurin) und der Gentiana (nicht Gentisin), Daphnin. Aber es war auch nicht zu leugnen, dass ein Theil des Hopfenbitters selbst und gewisse im gegohrenen Malzauszuge vorhandenen bittere Substanzen durch diese Behandlung isolirt werden und dass ihre Gegenwart für das Gelingen der Identitätsreactionen nachtheilig werden könne. Aus letzterem Grunde haben wir dann versucht, die letztgenannten Bestandtheile des Bieres vor dem Ausschütteln zu beseitigen, was, wie bereits aus §. 305 hervorgeht, mit bas. Bleiacetat gelingt. Das Verfahren besteht nun darin, dass man das Bier (600 bis 1000 CC.) kurze Zeit erwärmt, bis die grössere Menge der Kohlensäure entfernt worden, abkühlt, mit Bleiessig versetzt, so lange dieser einen Niederschlag hervorbringt. Man filtrirt letzteren ab, beseitigt im Filtrate den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure und verdunstet die Flüssigkeit nach Abscheidung des Bleisulfates bis auf ca. 200 CC. Das Ausschütteln mit Potroleumäther, Benzin etc. kann dann sogleich vorgenommen werden. Nach dieser Methode, die ich im Gegensatze zu dem gewöhnlichen Verfahren Meth. II nennen will, gelang es, die Mehrzahl der genannten Bitterstoffe viel reiner abzuscheiden, wie durch die ersterwähnte Meth. I. Nur bei solchen Bitterstoffen, welche selbst durch Bleiacetat gefällt werden, muss man selbstverständlich bei letzterer bleiben. Als Grenze dessen, was man noch mit dieser Methode leisten kann, lässt sich Folgendes angeben. Bei Anwendung von 600—1000 CC. Bier lässt sich noch darthun der Zusatz von 0,25 Grm. Lignum Quassiae; 1 Grm. Herba Ledi

---

1) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 38, p. 215 (1872).

2) „Beitr. z. Ermittel. fremder Bitterstoffe im Biere“ von Kubicki, Dissert. Dorpat 1873. „Ueber Ermittel. einiger Bitterat. im Biere“ von Jundzill, Dissert. Dorpat 1873. Vergl. auch Arch. f. Pharm. Jahrg. 1874, April.

Tabelle zur Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere.

Zu §. 331.

Name der bitteren Drogue.	Methode.	Mittelst welcher Lösungsmittel isolirt.	Name des isolirten Bitterstoffes.	Form.	Verhalten gegen Goldchlorid.	Tannin.	Bas. Bleiacetat.	Ammoniak. Silberlösung.	Conc. Schwefelsäure.	Fröhde's Reagens.	SO^4H^2 und Zucker.	SO^4H^2 und $^5H^2O$ beim Erhitzen.	Erwärmte verdünnte Schwefelsäure.	Kalilauge.	Eisenchlorid beim Erwärmen.	Geschmack.	Bemerkungen.
Quassia.	I und II.	Benzin und Chloroform.	Quassiin.	Amorph.	Keine Trüb. Keine Reduct.	Niederschlag.	Schwache Trübung.	Keine Reduction.	Dunkelbraun.		Allmählige rothe Färbung.		Kein Geruch.		Braune Färbung.	Sehr bitter.	Die Rothfärbung mit SO^4H^2 und Zucker weniger deutlich bei Meth. II.
Ledum palustre.	II.	Benzin und Chloroform.	Ericolin.	Amorph.	Keine Trüb. In der Wärme Reduction.	Spurenweise Trüb. Stärker i. Chloroform-Rückstand.	Kein Niederschlag oder Trübung.	Keine Reduction.	Gelbbraun.	Schwarzbraun.	Allmählige schön rothe Färbung.		Geruch nach Ercinol.			Ziemlich bitter.	
Absynth.	I und II.	Benzin und Chloroform.	Absynthiin.	Amorph.	In der Kälte Niederschl. In der Wärme Reduction.	Niederschlag.	Kein Niederschlag.	Keine Reduction.	Braun, dann violett blau.	Braun, dann violett blau.			Kein besonderer Geruch.			Bitter.	Salzsäure von 1,135 färbt grün, dann blau.
Menyanthes trifoliata.	I und II.	Benzin und reichliches Chloroform.	Menyanthin.	Amorph.	Keine Niederschläge in der Kälte, Reduct. in der Wärme.	Niederschlag.	Trübung oder Niederschlag.	Wird reducirt.	Braune Färbung.		Schön rothe Färbung.		Geruch nach Menyanthol.			Wenig bitter.	
Cnicus benedictus.	I.	Benzin und reichliches Chloroform.	Cnicin?	Amorph.					Blutrothe Färbung.							Bitter.	Salzsäure färbt grün und braun, HClgas roth und braun.
	II.	desgl.	?	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Nur in der Chloroformausschüttelung Niederschläge.		Keine Reduction.	Braune Färbung.	Braungrüne Färbung.	Hellkirschrothe Färbung.	Geruch nach Benzoesäure.	Kein Geruch.			Bitter.	Salzsäure färbt nicht.
Erythraea Centaur.	I.	Benzin und reichliches Chloroform.	?	Amorph.		Niederschlag.		Wird reducirt.	Braune Färbung.							Bitter.	Salzsäure färbt grün, dann beim Erwärmen braun.
	II.	desgl.	?	Amorph.	In der Kälte Niederschlag. Keine Reduct.	Niederschlag.	Trübung.	Der Chloroformrückstand reducirt.	desgl.			Geruch nach Benzoesäure.	Geruch an Menyanthol erinnernd.				Salzsäure löst braun, dann schwarz.
Gentiana.	I.	desgl.	?	Amorph.		Kein Niederschlag.			Braune Färbung.					Löst gelb, dann braun.	Keine Färbung.	Bitter.	Salpetersäure von 1,43 löst rothbraun.
	II.	desgl.	?	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Flockiger Niederschlag.	Trübung.	Keine Reduction.		Braune Färbung.				Keine gelbe Färbung.	Braune Färbung beim Erwärmen.	Der Benzinrückstand wenig, d. Chloroformrückstand stark bitter.	
Weidenrinde.	I und II.	Amylalkohol.	Salicin.	Amorph.	Kein Niederschlag.				Rothe Lösung NB.	Violette Lösung. NB.					Braune Färbung schon in der Kälte.	Bitter.	Verd. Schwefelsäure und Kaliumbichromat beim Erwärmen Geruch nach salicyliger Säure.
Aloë.	I und II.	Benzin.	Aloëtin.	Kryst.	Kein Niederschlag in der Kälte. Reduct. in der Wärme.	Schwache Trübung.	Röthliche Trübung.		Rothe Lösung, dann orange werdend.					Prachtvoll rothe Lösung.		Geschmacklos.	Rauchende Salpetersäure giebt Chrysamminsäure.
	desgl.	Chloroform.	?	Amorph.	desgl.	Kein Niederschlag.								Rothbraune Lösung.		Wenig bitter.	
Pikrinsäure.	I und II.	Petrol.	Pikrinsäure.	Kryst.													Wolle wird gefärbt. KCy giebt Isopurpursäure.
Coloquinten.	I.	Benzin.	Colocynthin.	Amorph.		Niederschlag.			Rothe Färbung.	Rothviolette Färbung.	Rothe Färbung.					Sehr bitter.	
	II.	Chloroform.	?	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Niederschlag.	Keine Trübung.		Diese Färbungen bleiben aus.							Unangenehm bitter.	
Cocculi indici.	I und II.	desgl.	Pikrotoxin.	Amorph, aber aus Alkohol krystallin.	Kein Niederschlag. In der Wärme geringe Reduct.	Kein Niederschlag.			Gelbe Färbung.		Wenig röthliche Färbung.					Bitter.	Betäubt Fische. Giebt, gereinigt, die Langley'sche Reaction.
Semen Colchici.	I und II.	desgl.	Colchicin.	Amorph.	Niederschlag. Keine Reduction.	Niederschlag.	Geringe Trübung.		Gelbbraune Färbung.							Bitter.	Salpetersäure violette Färbung.
Daphne Mezereum.	I.	Benzin und Chloroform.	Daphnin etc.	Kryst.		Niederschlag.	Niederschlag.		Braune Färbung.		Allmählige rothe Färbung.			Gelbe Lösung.	Färbt nicht grün.	Scharf.	Barytwasser wirkt wie Kali.
	II.	desgl.	Scharfe Bestandtheile des Seidelbastes.	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Kein Niederschlag.	Geringe Trübung.							Nicht gelbe Färbung.	Trübung und bräunliche Färbung.	Scharf.	
Capsicum.	I und II.	desgl.	Capsicin.	Amorph.	Kein Niederschlag. Keine Reduction.	Kein Niederschlag, höchstens schwache Trübung.			Braunrothe Färbung.		Geringe Röthung.				Beim Erwärmen bräunlich.	Scharf.	Wirkt hautröthend.
	desgl.	Amylalkohol.	?	Amorph.					Rothe Färbung.								Petroleum entzieht der ammoniakalischen Lösung flüchtiges Alkaloid.
Belladonna.	I und II.	Benzinalkohol.	Atropin.	Kryst.	Niederschlag. Keine Reduction.	In conc. Lösung. Niederschlag.			Löst farblos b. Erwärmen eigenthümlichen Geruch.							Bitterlich.	Erweitert die Pupille.
Hyoscyamus.	I und II.	desgl.	Hyoscyamin.	Amorph.	desgl.	desgl.			desgl.							desgl.	Desgl., Platinchlorid fällt u. löst im Ueberschusse wieder.
Brechnuss.	I und II.	desgl.	Strychnin.	Kryst.	desgl.	desgl.			desgl.							Sehr bitter.	Schwefelsäure und Kaliumbichromat blaue Färbung.
	desgl.	desgl.	Brucin.	Amorph.	desgl.	desgl.			desgl.	desgl.						desgl.	Salpetersäure löst roth.
Baccae Juniperi.	I.	Petrol.	Wahrscheinlich das diuretische Harz.	Amorph.	Kein Niederschlag.		Höchstens Trübung.	Käsiger Niederschlag keine Reduct.	Löst braun, dann orange.	Löst grünschwarz.	Schön roth.		Schwacher Geruch nach Wachholderbeeren.	Keine Färbung.		Bitterlich.	
	II.	desgl.			Dieselben Reactionen nur weit geringer.												

palustris; 0,1 Grm. Herba Absynthii; 1 Grm. Herba Trifolii; 3 Grm. Herba Cnici benedicti; 2 Grm. Herba Centaureae minoris; 3 Grm. Cortex Salicis; 0,05 Grm. Aloe; 0,5 Grm. Coloquinten; 0,5 Grm. Fructus Cocculi indici; 1 Grm. Semen Colchici; 3 Grm. Cortex Mezerei; 0,1 Grm. Fructus Capsici annui. Weniger befriedigende Resultate wurden mit der Gentiana erhalten.

§. **331.** Der Kürze halber will ich die nach den beiden Methoden erlangten Resultate tabellarisch zusammenstellen und dabei die wichtigeren Reactionen der isolirten Bestandtheile angeben.

(Hierzu die Tabelle.)

§. **332.** Endlich lasse ich ein Schema folgen, nach welchem man bei einschlägigen Untersuchungen arbeiten kann. Es ist bei demselben Voraussetzung, dass die Meth. II angewendet wurde. Wo es zweckmässig ist, die weitere Bestätigung für das Vorhandensein der Verfälschung nach Meth. I zu liefern, soll das angemerkt werden.

Ausschüttelung aus saurer Lösung.

Petroleumrückstand.

a) Er ist amorph, mit Schwefelsäure färbt er sich zuerst braun, dann violett und schliesslich roth-violett.

Spuren des Absynthiin's (§. 330).

b) Er ist amorph, farblos, scharfschmeckend und hautröthend; Schwefelsäure färbt ihn braunröthlich.

Spuren des Capsicins's (§. 268).

c) Er ist amorph, grün, färbt sich mit Schwefelsäure und Zucker roth und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag.

Harz der Wachholderbeeren.

d) Er ist krystallinisch, gelb und wird beim Erwärmen mit Cyankalium blutroth. Pikrinsäure[1]).

Benzinrückstand.

A. Hinterbleibt krystallinisch.

Er ist nicht bitter, Kalilauge färbt ihn purpurroth, Schwefelsäure zuerst roth, dann orange. Aloëtin (§. 326).

B. Hinterbleibt amorph.

a) Der in Wasser gelöste Rückstand trübt und reducirt Goldchlorid nicht.

α) Tannin fällt die Wasserlösung nicht: Rückstand scharfschmeckend.

1) Schwefelsäure färbt ihn rothbraun. Capsicin[2]).

2) Schwefelsäure färbt ihn braun. Daphnebitter[3]).

β) Tannin fällt die Wasserlösung, Rückstand bitterlich oder bitter.

I. Basisches Bleiacetat trübt schwach, Schwefelsäure und Zucker röthen kaum.

1) Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung beim Erwärmen braungrün; schmeckt kaum bitterlich. Gentianabitter.

---

[1]) Wird aber mitunter von der wässrigen Flüssigkeit so fest gehalten, dass in den Petroleumäther nichts übergeht und muss dann später nach Brunner's Methode aufgesucht werden (§. 597).

[2]) Man versuche das flüchtige Alkaloid nachzuweisen (§. 268).

[3]) Man versuche nach Meth. I Daphnin aufzufinden.

2) Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung braun; schmeckt eigenthümlich, fast unerträglich bitter. Quassiin.

II. Basisches Bleiacetat fällt stark, Schwefelsäure und Zucker färben allmählig schön kirschroth. Schwach bitterlich. Cnicin[1]).

b) Der in Wasser gelöste Rückstand trübt in der Kälte nicht, aber reducirt in der Wärme Goldchlorid.

α) Tannin trübt die Wasserlösung schwach; ammoniakaliche Silberlösung wird nicht reducirt.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich Ericinolgeruch, Fröhde's Reagens färbt schwarzbraun; Schwefelsäure und Zucker schön roth. Ledumbitter.

β) Tannin fällt die Wasserlösung, ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich schwacher Geruch des Menyanthols. Trifoliumbitter.

c) Der in Wasser gelöste Rückstand fällt in der Kälte Goldchlorid, welches er in der Wärme nicht reducirt.

Mit verdünnter Schwefelsäure (1 Mol. auf 5 Mol. Wasser) erhitzt, giebt er schwachen Benzoësäuregeruch. Centaureabitter[2]).

d) Der in Wasser gelöste Rückstand fällt in der Kälte Goldchlorid, welches er in der Wärme reducirt. Schwefelsäure löst ihn zuerst braun, dann allmählig violett, nach dem Zusatze von Wasser schnell schön violett. Salzsäure von 1,135 sp. Gewicht färbt ihn zuerst grün, dann schön blau. Absynthiin.

Chloroformrückstand.

A. Goldchlorid fällt nicht und wird nicht reducirt.

a) Gerbsäure fällt nicht. Der Rückstand schmeckt scharf. Schwefelsäure färbt ihn dunkelbraunroth. Er wirkt hautröthend. Capsicin.

b) Gerbsäure fällt.

α) Basisches Bleiacetat fällt deutlich.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, trübt es sich zuerst, dann wird es braunroth und entwickelt schwachen Benzoësäuregeruch. Cnicin.

β) Basisches Bleiacetat trübt schwach oder nicht.

I. Schwefelsäure färbt braun.

1) Rückstand bitter.

aa) Stark bitter. Quassiin.

bb) Rückstand bitterlich. Gentianabitter.

2) Rückstand scharfschmeckend. Daphnebitter.

II. Schwefelsäure färbt wenig gelb oder nicht. Coloquintenbitter[3]).

B. Goldchlorid fällt in der Kälte nicht, wird aber in der Wärme reducirt.

a) Gerbsäure fällt nicht.

1) Wirkt auf Fische betäubend; schmeckt bitter. Pikrotoxin[4]).

2) Ist geschmacklos oder wenig bitter; Kalilauge färbt ihn rothbraun. Aloëbestandtheil.

b) Gerbsäure fällt.

α) Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

Mit verdünnter Schwefelsäure sowie Fröhde's Reagens erhitzt, giebt starken Geruch des Menyanthol's Menyanthin.

---

[1]) Man untersuche in einem anderen Theile des Bieres nach Meth. I.

[2]) Desgl.

[3]) Man suche nach Meth. I Colocynthin auf (§. 327).

[4]) Man reinige, um die Langley'sche Probe anstellen zu können, durch abwechselndes Lösen in heissem Wasser und Ausschütteln mit Chloroform und suche den Bitterstoff aus Alkohol zu krystallisiren (§. 307).

β) Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker färbt sich nach längerem Stehen prachtvoll carmoisinroth; mit verdünnter Schwefelsäure, sowie Fröhde's Reagens erhitzt, entwickelt intensiven Ericinolgeruch. Ericolin.

C. Goldchlorid fällt in der Kälte und wird in der Wärme nicht reducirt. Salpetersäure färbt violett. Colchicin[1]).

Mit Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es zuerst einen an Trifolium erinnernden Geruch, dann wird die Lösung rothbraun und mit dem Rothwerden wird der Geruch demjenigen der Benzoësäure ähnlich. Centaureabitter.

D. Goldchlorid fällt in der Kälte und reducirt in der Wärme. Schwefelsäure färbt braun, dann allmählig wird die Lösung schmutzig violett. Wermuthbitter.

Ausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

I. Rückstand der Benzinausschüttelung.

1) Er wirkt bei Katzen pupillenerweiternd.

a) Platinchlorid fällt die wässrige Lösung nicht. Schwefelsäurelösung zeigt beim Erwärmen eigenthümlichen Geruch. Atropin (§. 208).

b) Platinchlorid, in der gerade nöthigen Menge angewendet, fällt. Hyoscyamin (§. 213).

2) Er wirkt nicht pupillenerweiternd.

a) Die Schwefelsäurelösung wird mit Ceroxyd oder Kaliumbichromat blau. Strychnin (§. 170).

b) Die Schwefelsäurelösung wird mit Salpetersäurelösung roth. Brucin (§. 173).

II. Rückstand der Amylalkoholausschüttelung.

(Diese Ausschüttelung muss nur dann vorgenommen werden, wenn die Anwesenheit des Salicins vermuthet wird).

Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entwickelt Geruch nach salicyliger Säure. Salicin (§. 194 Anm.).

Neuerdings sind noch zwei andere Meth. der Untersuchung auf einen Theil dieser Bitterstoffe und zwar von Bach und Wittstein veröffentlicht[2]). Ich habe meine Bedenken gegen diese im Jahresb. f. Pharm., Jahrg. 1874 u. 1875 ausgesprochen.

Anhang II.

Mutterkorn.

§. 333. Wenn vor mehreren Jahren behauptet worden ist, dass die Wirkungen des Mutterkornes (Secale cornutum) und seiner pharmaceutischen Präparate (Tinctura secalis cornuti, Extractum s. c. — Ergotinum —) auf zwei in demselben vorhandenen Alkaloide, das Ecbolin und Ergotin, zurückgeführt werden können[3]), so sind die Angaben über diese

---

[1]) Auch hier Reinigung nöthig, die man wie beim Pikrotoxin anstellt (§. 278).

[2]) Siehe Journ. f. pr. Chem. Jg. 1874 und Arch. f. Pharm. Bd. 6, p. 25 (1875).

[3]) Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 4, p. 18, Jahrg. 6, p. 387 und Pharm. Centralbl. Jahrg. 12, Nr. 33.

theils ungenau, theils noch so lückenhaft, dass es vorläufig unmöglich erscheint, die Nachweisung einer Vergiftung mit Mutterkorn auf die Abscheidung dieser Alkaloide zu basiren.

§. 334. Dagegen treffen wir im Mutterkorne einzelne andere Stoffe, die mit grösserer Leichtigkeit aufgefunden werden können, wenigstens dort, wo ersteres für sich oder im Gemenge mit Mehl, im Brod verbacken u. s. w. vorliegt. Die eine dieser Substanzen, derer man sich namentlich früher bediente, um Mutterkorngehalt des Mehles zu ermitteln, ist das Trimethylamin, welches bei Einwirkung von kalter Kalilauge auf Mutterkorn in Freiheit gesetzt wird und an seinem eigenthümlichen Geruch nach Häringslake selbst dort erkannt werden kann, wo ziemlich kleine Mengen von Mutterkorn vorliegen. Der Versuch wurde meistens so eingerichtet, dass man die fragliche trockene Substanz in einem Reagensglase mit Kalilage von 1,33 sp. Gew. mengte, das Gefäss mit einem Kork verschlossen, etwa 10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde stehen liess und sich nun davon überzeugte, ob der beschriebene Geruch eintrete.

Abgesehen davon, dass auch andere organische Substanzen in Berührung mit Kalilauge Trimethylamin liefern, ist hier namentlich zu bedenken, dass die Geruchswahrnehmung allein ein sehr wenig zuverlässiges Hülfsmittel in der Analyse ist und dass, um diese einigermaassen sicher beurtheilen zu können, beim Mehl mindesten $1^1/_4$ % Mutterkorn vorhanden sein muss.

§. 335. Bessere Resultate gewährt, wenigstens bei der Untersuchung von Mehl, eine andere Methode, welche auf die Nachweisung eines in schwefelsäurehaltigem Alkohol mit rother Farbe löslichen Bestandtheiles aus dem Mutterkorn begründet ist. Mit Uebergehung der früher benutzten Reactionen auf letzteren Stoff will ich hier namentlich auf diejenige Methode hinweisen, welche Jacoby[1]) zu diesem Zweck empfohlen hat.

Von der zu untersuchenden Mehlsorte werden 10 Gr. zweimal mit 30 Gr. siedendem Weingeist (von 90 % Tr.) ausgezogen und jedesmal der Weingeist durch Leinwand abgepresst. In diesem ist der fragliche Stoff nicht löslich. Die durch Weingeist gereinigte Masse wird in ein Reagensglas gebracht, mit 10 Gr. reinen Weingeistes übergossen und nach starkem Schütteln absetzen lassen. Die überstehende Flüssigkeit muss farblos sein. Ist dies nicht der Fall, so muss die Extraction mit Alkohol wiederholt werden, ist die Flüssigkeit farblos, so setzt man zu der Mischung 10—20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:5), schüttelt tüchtig um und lässt absetzen. Die über dem Ungelösten abgelagerte Flüssigkeit ist, falls reines Mehl genommen war, farblos, höchstens blassgelb. Falls Mutterkorn vorhanden, ist sie, je nachdem mehr oder weniger von demselben

[1]) Изслѣдованіе о спорѣ привѣсѣ о способахъ открытся въ мукѣ Докладъ.. Е. Пеликанъ. — Vergl. auch Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 3, p. 25, ferner N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 29, p. 257.

beigemengt war, mehr oder minder intensiv roth gefärbt. Durch colorimetrische Versuche mit je 10 Gr. verschiedener künstlicher Gemische aus Mehl und Mutterkorn lässt sich ziemlich genau die Menge des beigemengt gewesenen Mutterkornes ermitteln. Noch $^1/_4$ % Mutterkorn lässt sich so im Mehle darthun. Mutterkornhaltiges Brod ist violett fleckig. Aus Brod ist der rothfärbende Bestandtheil nicht mehr auszuziehen; ob er aus dem Magen- oder Darminhalte noch zu isoliren sei, ist fraglich. Jedenfalls müsste bei darauf gerichteten Versuchen das Object, nachdem man, wo nöthig mit Magnesia, die freie Säure neutralisirt hat, zunächst ausgetrocknet, gepulvert und mit Weingeist so lange extrahirt werden, bis dieser ungefärbt bleibt. Im Ganzen wird man wohl kaum in den Fall kommen, Mutterkorn in den Ueberbleibseln einer Leiche aufsuchen zu müssen, da bekanntlich bei einmaliger Anwendung recht beträchtliche Dosen ohne Nachtheil ertragen werden, die Symptome einer chronischen Mutterkornvergiftung aber so leicht erkennbar sind, dass man schon vor dem Tode zu einer Prüfung der Nahrungsmittel des Patienten gedrängt wird. Ueber Vorkommen eines flüchtigen Alkaloides im Mutterkorne siehe §. 264, ferner Beitr. z. gerichtl. Chem. p. 52.

§. **336.** Ein Mehl, welches von den Samen des Rhinanthus major Ehrh., Reichenbachii Drej. u. buccalis Wallr., sowie des Alectorolophus hirsutus All. enthält, giebt röthliches bis braunviolettes Brod, welches, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol behandelt, blaugrünlichen Auszug liefert. Letzterer wird durch Chlorwasser rasch entfärbt. Vergl. über diesen Gegenstand Ludwig's Abhandl. im Arch. f. Pharm. Bd. 142 (N. F.), p. 47. Ich kann aus eigener Erfahrung noch Folgendes hinzufügen. Kocht man Mehl, welches wenn auch nur geringe Beimengungen dieses Samens enthält, mit Alkohol aus, so erhält man einen gelblich gefärbten Auszug. Wird dieser eine Zeitlang mit Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure gekocht, so wird er gleichfalls blau bis blaugrün (Spaltung des gelösten Rhinanthins). Hat man grobes Roggenmehl, wie es in Russland und einigen Theilen Deutschlands zum Schwarzbrod (Pumpernickel) verbraucht wird, so wird man beim Absieben desselben im gröberen Theile vorzugsweise Ueberbleibsel der fremden Samen antreffen. Beim Kochen des abgesiebten Theiles mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) sieht man sich die Häute der fremden Samen schneller roth färben, als die des Roggens. Dann bei Siedetemperatur werden erstere fast schwarz und nun nimmt auch die Flüssigkeit blaue Farbe an. Betrachtet man die so behandelten Objecte unter dem Mikroskope, so sieht man in jeder einzelnen Zelle grünblauen Farbstoff abgelagert. Es ist noch nicht endgültig entschieden, ob die genannten Samen als schädlich anzusehen sind.

Auch die Samen des Melampyrum arvense L. enthalten ein dem Rhinanthin ähnliches Chromoglycosid, welches beim Kochen mit verd. Säuren violettbraun bis braun gefärbt wird, in weingeistiger Lösung mit

Schwefelsäure grün[1]). Brod mit diesem Samen bereitet, soll röthlich, bläulich bis schwarz aussehen und durch Kochen mit Essig rosenroth bis rothviolett werden.

Samen von Trifolium arvense L. machen das Brod blutroth. Bromus secalinus L. macht es schwarz. Diese Beimengungen sind unschädlich.

Samen der Agrostemma Githago L., die dem Brode eine bläuliche Färbung und scharfen bitteren Geschmack ertheilen, enthalten das Githagin (Saponin), über welches bereits in §. 299 gesprochen worden.

Ueber Lolium temulentum L. sind die Angaben einander so widersprechend, dass ich bei Mangel eigener Erfahrung mich vorläufig nicht über dasselbe auslassen möchte.

III. Gifte aus der Klasse der schweren Metalle.

Allgemeine Bemerkungen.

§. 337. Die in dieser Rubrik abzuhandelnden Gifte sind vorzugsweise Verbindungen der Elemente Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Quecksilber, Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Kadmium, Zink und Chrom. Ihre Wirkungsweise auf den thierischen Organismus ist in vielen Fällen von den in ihnen vorhandenen metallischen Grundlagen abhängig, so dass die meisten Verbindungen ein und desselben Metalles in analoger Weise wirken und höchstens quantitative Unterschiede darbieten. Die Intensität der Wirkung solcher Verbindungen desselben Metalles steht in vielen Fällen im geraden Verhältnisse zu ihrer Löslichkeit in Wasser und den Flüssigkeiten, denen sie im Körper begegnen. Mitunter combinirt sich in hierher gehörigen Fällen die Wirkung des Metalles mit derjenigen sonst noch in der Verbindung vorhandener Bestandtheile. Viele Metalle besitzen eine besondere Verwandtschaft zu den Albuminaten, die sich äussert, sobald Lösungen jener mit thierischen Flüssigkeiten oder Gewebstheilen in Berührung kommen. Mitunter ist in solchen Fällen geradeswegs die Entstehung schwer löslicher Albuminatverbindungen nachweisbar. Die näheren (corrodirenden und irritirenden) Wirkungen auf den Tractus intestinalis, die wir bei manchen Metallgiften beobachten, finden theilweise in der angedeuteten Ursache ihre Erklärung. Es soll damit aber nicht gesagt sein, dass bei solchen Giften nicht auch noch eine entferntere Wirkung von Blute aus, in welches letztere sie theilweise schnell (Arsen), theilweise langsamer (als Albuminat- oder Peptonverbindungen) übergehen, anzunehmen sei.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil hierher gehöriger Gifte zeichnet sich durch seine brechenerregende Wirkung aus (Antimon, Kupfer, Zink, bedingungsweise auch Arsen). Sollte von einem muthmaasslich Vergifteten

[1]) Arch. f. Pharm. Bd. 1 (3 R.), p. 6, (1872).

Erbrochenes vorhanden sein, so wäre dies sorgfältig zu bewahren und zu untersuchen.

Sollen diese Gifte im Cadaver eines erst mehrere Tage nach der Vergiftung Verstorbenen aufgesucht werden, so ist nicht allein der Tractus intestinalis, sondern es müssen auch andere Theile des Körpers zur Untersuchung herangezogen werden. Zunächst gilt dies vom Blute. Bei einer langsam verlaufenden Arsen- oder Quecksilbervergiftung könnte der Fall eintreten, dass aus Magen und Darm kaum eine Spur des Giftes zu gewinnen wäre. Durch ganz besonderes Vermögen einzelne Metallgifte (Blei, Kupfer) in sich aufzunehmen und dieselben zurückzuhalten, zeichnen sich die Leber und Milz aus, die gerade dort, wo solche Stoffe vermuthet werden, eine besondere Beachtung verdienen. Endlich wären, wo die Vermuthung von Metallvergiftungen vorliegt, auch während der Krankheit gelassener Harn und die Faeces zu untersuchen. Wenn auch wohl kaum geläugnet werden kann, dass alle hierher gehörigen Gifte partiell in das Blut aufgenommen werden und eine Zeit lang in diesem verweilen können, so muss doch für manche derselben zugestanden werden, dass sie grösstentheils per anum aus dem Körper fortgeschafft werden.

§. **338.** Alle diese Gifte zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Reactionen mehr oder weniger undeutlich sind oder auch wohl gänzlich ausbleiben, so lange sie mit organischen Stoffen gemengt vorliegen. Es muss deshalb, allenfalls hie und da mit Ausnahme des Harns — die auf diese Gifte zu untersuchende Substanz voraufgehend einer Bearbeitung unterworfen werden, durch welche die organischen Stoffe möglichst unschädlich gemacht werden. Diese Bearbeitung ist je nach den verschiedenen Giften, die man aufsuchen will, eine verschiedene; indessen können doch Gemenge mancher solcher Gifte nach ein und demselben Verfahren soweit gebracht werden, dass die für sie wichtigen Reactionen anzustellen sind. Da, wie gesagt, die Wirkung eines der hierher gehörigen Gifte besonders von dem in ihm vorhandenen Metalle abhängig ist und da nur selten das Gift als solches isolirt werden kann, so hat sich die chemische Untersuchung zuförderst darauf zu concentriren, das betreffende Metall aufzusuchen. Demnächst ist erst der Versuch zu machen, die Verbindungsform, in der es vorliegt oder angewendet worden, darzuthun. Gelingt letzteres nicht, so muss wenigstens versucht werden, darüber ein Urtheil zu gewinnen, ob das Metall in löslicher oder unlöslicher Verbindungsform zur Anwendung gekommen (§. 17, 6).

Zerstörung der organischen Beimengungen.

§. **339.** Um die organischen Beimengungen zu zerstören, sind namentlich folgende Methoden aufgestellt worden, wobei ich aber ausdrücklich betone, dass ausser den hier mitgetheilten auch noch andere weniger bekannte und beachtenswerthe angewendet sein mögen.

I. Methode von Fresenius und Babo[1]). Dieselbe kommt im Wesentlichen darauf hinaus, die organischen Stoffe mittelst Chlor zu zerstören, welches letztere man sich in der Flüssigkeit selbst durch Zusammenwirken von Salzsäure und chlorsaurem Kali bilden lässt.

Die für die Untersuchung auf metallische Gifte bestimmte Substanz, von der hier vorausgesetzt werden muss, dass sie bereits genügend verkleinert worden[2]), wird mit reiner Salzsäure versetzt, so dass diese etwa der vorhandenen (trocken gedachten) Substanz an Gewicht gleich kommt. Sollte die Flüssigkeit hiedurch nicht dünnflüssig werden, so ist so lange destillirtes Wasser zuzusetzen, bis dies erreicht ist; hiezu lässt sich die bei früher angestellten Schlemmversuchen erhaltene Flüssigkeit benutzen (§. 17). Ebenso kann man, was ich schon in §. 14 hervorgehoben habe, wenn möglichste Oeconomie mit dem vorhandenen Material geboten ist, auch die wässrigen Rückstände und Waschwässer der Ausschüttelversuche hiebei benutzen. Doch muss man, wenn eine Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt worden, bedenken, dass dieser auch gewisse Metallsalze: Goldchlorid, Quecksilberchlorid etc. der Wasserlösung entzogen haben kann. Das Gemisch soll in eine Porzellanschale, besser (um Verlust an Salzsäure und das Abdunsten des Chlors zu veringern) in einen Glaskolben von genügender Grösse (so dass derselbe nur etwa halb gefüllt wird) gebracht und unter allmähligem Zusatz kleiner Portionen chlorsauren Kalis (2 Grm. auf einmal) im Wasserbade erhitzt werden. Ich richte den Zusatz von chlorsaurem Kali so ein, dass ich gleich der kalten Flüssigkeit auf je 360 Grm. 8—12 Grm. des Salzes zusetze, da das Chlor bei dem allmählig erfolgenden Warmwerden der Mischung ganz besonders energisch zerstörend wirkt. Später bringe ich von Zeit zu Zeit, wie vorgeschrieben, etwa 2 Grm. hinzu, sobald ein Dunkelwerden der Flüssigkeit anzeigt, dass alles Salz verbraucht und noch weiterer Zusatz desselben nöthig ist. Möglicherweise muss man später auch noch etwas Salzsäure zufügen; im Ganzen ist aber zu empfehlen, den Zusatz

---

[1]) Auf Grundlage eines bereits 1838 von Duflos und von Millon aufgestellten Princips in der jetzt vorliegenden Form 1844 mitgetheilt. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 49, p. 308.) Es ist dies zugleich dieselbe Methode, welche mit geringen Modificationen in der „Правила производства судебно-химическихъ изслѣдованiй“ aufgenommen worden. Vergl. auch Fresenius „Anl. zur qualitat. chemischen Analyse“, Auflage 11, p. 323. — Otto „Anleitung zur Ausmittl. der Gifte“, Braunschweig — Husemann's „Handbuch der Toxicologie“, Berlin — Reimer 1862, p. 211 und Duflos „Chem. Apothekerbuch“ (gr. u. kl. Ausgabe). Breslau — Hirt.

[2]) Ich rathe besonders darauf zu achten, dass etwa vorhandene pflanzliche Substanzen von derberer Beschaffenheit (Kartoffeln etc.) möglichst verkleinert werden, da sie nur langsam durch das Gemisch zerstört werden und deshalb einen unnöthigen Aufwand an Zeit und Materialien beanspruchen. Letzterer ist besonders noch deshalb zu vermeiden, weil er einen Ueberschuss von Chlorkalium der Flüssigkeit zuführt, der bei späterer Untersuchung hie und da unbequem werden kann.

von Salzsäure sowohl, wie von chlorsaurem Kali auf das Minimum zu beschränken. Beim Einbringen von neuen Portionen des letzteren muss man vorsichtig sein, dass nicht ein zu heftiges Aufschäumen stattfindet, da sonst von der flüssigen Masse aus dem Gefässe heraustritt. Es wird dies allerdings seltener geschehen, so lange man sich zum Erwärmen des Wasserbades bedient, indessen giebt es doch einzelne organische Substanzen (namentlich Alkohol, Zucker, Stärkemehl), die, wenn sie in grösserer Menge zugegen sind, die Flüssigkeit in auffälliger Weise zum Aufschäumen disponiren. Namentlich ist das stossweise Aufschäumen alkoholhaltiger Flüssigkeiten oft so unleidlich, dass ich es vorziehe, aus diesen — natürlich mit Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln — vor der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure den Weingeist abzudestilliren. Ist Antimon oder Zinn zu erwarten, so wählt man zum Erwärmen eine tubulirte Retorte mit Vorlage. Spuren von Antimon- und Zinnchlorid, die sich selbst beim Erhitzen im Wasserbade verflüchtigen, werden in der Vorlage condensirt und können später wieder zugemischt werden.

Abreu[1]) lässt zunächst mehrere Stunden mit Salzsäure allein nahe 100° C. digeriren und setzt erst später, nachdem er mehrere Minuten im Sieden erhalten, das chlorsaure Kali zu. Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass dadurch eine beträchtliche Menge der vorhandenen Substanzen in Lösung tritt, in der das Chlor energischer auf sie einwirken kann. Man darf aber diese Modification nur in einer mit Vorlage versehenen Retorte vornehmen, damit das sich verflüchtigende Arsenchlorid nicht verloren wird. Jedenfalls hat man in dem Momente, wo chlorsaures Kali zugesetzt wird, heftiges Aufschäumen zu erwarten.

Die Zerstörung kann als beendet angesehen werden, wenn nach dem Zusatz der letzten Portion chlorsauren Kalis oder der Salzsäure die weingelb gewordene Flüssigkeit etwa eine viertel bis halbe Stunde lang erhitzt werden konnte, ohne in auffälliger Weise dunkler zu werden. Man erwärmt nun in einer Porzellanschale, bis die Flüssigkeit nicht mehr auffallend nach freiem Chlor riecht, oder, was ich besonders empfehlen möchte, man leitet durch die in demselben Kolben (oder derselben Retorte) bleibende warme Flüssigkeit einen Strom gewaschener Kohlensäure. Namentlich warne ich davor, Antimon oder Zinn haltende Substanzen in der Porzellanschale zu erhitzen, da so die Chloride dieser Metalle theilweise verloren würden. Durch 1—2 Minuten langes Durchleiten von Kohlensäure bei 60° umgehe ich das lästige Erhitzen im Wasserbade, das oft eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden kann, ohne dass der Chlorgeruch schwindet. Später filtrirt man die noch heisse Flüssigkeit und wäscht mit heissem destillirtem Wasser den Filterrückstand aus. In Bezug auf diese Operation stimme ich Denen vollkommen bei, welche verlangen, dieselbe solle mit der kochend heissen Flüssigkeit vorgenommen werden,

---

[1]) Vergl. Gaultier de Claubry „Traité de toxicologie" p. 56, auch Husemann's „Handb. d. Toxic." p. 211.

und zwar namentlich im Hinblick darauf, dass unter solchen Umständen das etwa vorhandene Blei als Chlorblei in Lösung ist und erst beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit zu theilweiser Ausscheidung gelangt. Sollte die Flüssigkeit während der voraufgehenden Behandlung viel Wasser abgedunstet haben, so muss sie vor der Filtration durch Zusatz von warmem Wasser aufs Neue etwa auf ihr voriges Volum gebracht werden. Der Filterrückstand wird vorläufig aufbewahrt.

Es ist hier nicht der Ort, auf den unter Einfluss des Chlors sich vollziehenden Zersetzungsprocess der organischen Substanz näher einzugehen, es genügt anzugeben, dass die Flüssigkeit nie von allen organischen Stoffen befreit wird, dass die Zersetzung aber für die bei Weitem grösste Anzahl der Fälle genügt. Als wichtigere organische Substanzen, welche nicht oder nur mit grösster Schwierigkeit nach der erwähnten Methode zerstört werden können, nenne ich den Zellstoff und Fette. Die Reste beider lassen sich durch Filtration von der Flüssigkeit trennen. Wenn es wohl kaum jemals zum Schaden gereichen dürfte, dass ersterer Stoff nicht völlig zerstört wurde, so können die fettartigen Stoffe hie und da schon in sofern von Nachtheil sein, als sie ein befriedigendes Auswaschen des Filterrückstandes unmöglich machen. Sie können aber auch einen Antheil des Metallgiftes in sich zurückhalten. Bei Gegenwart von grösserer Menge hat es mir z. B. nicht gelingen wollen, dem unoxydirt bleibenden Antheile derselben alles Arsen zu entziehen, indessen ist die Menge des in Lösung gehenden gegen den hier bleibenden geringen Rückhalt so unbedeutend, dass sie wohl selten in Betracht kommen kann. Es kann aber auch dieses kleine Quantum, wie später gezeigt werden soll, noch nachweisbar gemacht werden. (Vergl. Meth. XI.)

Als metallische Gifte, die bei Beobachtung dieser Methode in nachweisbarer Form ins Filtrat übergehen werden, nenne ich:

a. Arsen. Dasselbe wird, in was für Verbindungsformen es auch in der zu untersuchenden Substanz vorhanden gewesen, sich bei richtiger Befolgung der Methode als Arsensäure, d. h. in Form der höchsten nicht flüchtigen Oxydationsstufe vorfinden. Die Besorgnisse, welche man eine Zeit lang darüber gehegt, dass ein Theil des Arsens als Chlorarsen verflüchtigt und der Beobachtung entzogen werden könne, sind durch Schacht[1]) und später Fresenius[2]) genügend widerlegt worden. Für die

---

1) Arch. für Pharm. Bd. 76, p. 139.

2) Vergl. Zeitschr. f. annal. Chemie. Jahrg. I, p. 447. — 10 Gramm arsensaures Natron wurden mit 100 CC. Salzsäure von 1,12 sp. Gew. u. 200 CC. Wasser in einer tubulirten Retorte erhitzt. Die ersten 40 CC. Destillat zeigten keine Spur Arsen, die folgenden 53 CC. ebenso wenig, die dann folgenden 41 CC. zeigten eine Spur und erst die letzten 57 CC. des Destillates enthielten etwas mehr Arsen. Es geht hieraus hervor, dass wenn man nur nicht zu concentrirte Salzsäure anwendet, und namentlich, wenn von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser ersetzt wird, kein Verlust an Arsen zu befürchten ist.

bezeichnete Befürchtung ist nur dort Veranlassung, wo man kein chlorsaures Kali von Anfang an zugesetzt hatte, also eine Zeit lang die zu untersuchende Substanz mit Salzsäure allein erhitzt wurde, bevor alles Arsen zu Arsensäure oxydirt worden. Uebrigens steht ja auch hier nichts im Wege, das Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in einer mit Vorlage versehenen Retorte auszuführen, siehe unter §. 354 und 356.

b. Antimon. Jedenfalls werden trotz des ziemlich hohen Siedepunktes des Antimonchlorides selbst beim Erhitzen im Wasserbade Spuren durch Verflüchtigung verloren gehen, wenn man nicht in tubulirter Retorte zerstört. Weiter ist es sicher auch hier von Vortheil, wenn heiss filtrirt wird. Sollte man vorher mit Wasser verdünnen müssen, so muss dies mit heissem Wasser geschehen, und es ist sorgfältig darauf Rücksicht zu nehmen, ob in Folge einer solchen Verdünnung eine Trübung (etwa von basischem Chlorid — Algarothpulver) eintrete. In letzterem Falle wäre das Abfiltrirte besonders genau auf Antimon zu prüfen.

c. Zinn. Es gilt hier im Allgemeinen das vom Antimon Gesagte.

d. Gold ist als Chlorid in der Flüssigkeit anzunehmen.

e. Quecksilber. Dasselbe muss, wenn die Methode richtig gehandhabt worden, stets in Form seiner höchsten Chlorverbindung vorhanden sein, d. h. als Quecksilberchlorid. Eine Befürchtung, wie Schneider[1]) sie geäussert, dass ein Theil des Quecksilbers nur zu Chlorür werde und dass dieses, weil es sehr schwer löslich ist, auf dem Filter zurückbleibe, kann ich nicht theilen, da Quecksilberchlorür in einem Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali von der Concentration, wie die hier vorliegenden Flüssigkeiten, ziemlich leicht löslich ist. — Allenfalls könnte Zinnober, wenn er vorhanden gewesen, sich dem Gelöstwerden ganz oder theilweise entziehen, indessen weiss ich kaum, ob bei der grossen Indifferenz dieses Stoffes, der zufolge wir ihn wohl kaum zu den Giften rechnen dürfen, das zum Nachtheil gereichen wird. Gefälltes schwarzes Schwefelquecksilber ist unter vorliegenden Bedingungen löslich. —

f. Blei. Dieses ist, wenn heiss filtrirt worden, wohl in der Mehrzahl der Fälle als Bleichlorid fast vollständig in Lösung übergegangen. Auch hier theile ich die von Schneider (l. c.) geäusserten Bedenken nicht, sobald nur die eben bezeichnete Vorsichtsmaassregel eingehalten worden. Freie Salzsäure bleibt immer in grösserer und geringerer Menge in der Flüssigkeit und diese wirkt auf Bleichlorid in der Wärme lösend. Die vorhandenen Chloride unterstützen die Salzsäure in obiger Function. Bekanntlich scheidet sich beim Erkalten einer heiss bereiteten Lösung von Chlorblei in Salzsäure ein Theil des Chlorbleies und zwar krystallinisch ab. Es ist deshalb mit besonderer Aufmerksamkeit darauf zu achten, ob eine Abscheidung unlöslicher Stoffe aus dem erkaltenden Filtrate nach-

---

[1]) „Die gerichtliche Chemie" — Wien, Braumüller — 1852, p. 18.

weisbar wird, und, wo dies geschieht, namentlich auch die Frage ins Auge zu fassen, ob das Sediment krystallinisch. Sollte letzteres der Fall sein, so filtrirt man ab, um es weiter auf Blei zu untersuchen. (Siehe §. 417). Auch beim Verdünnen solcher Lösungen würde Bleichlorid fallen.

g. Kupfer ist in der Flüssigkeit als Chlorid.

h. Wismuth. Wenn dasselbe wohl immer als Chlorid angenommen werden kann, so ist auch hier daran zu erinnern, dass dasselbe beim Verdünnen seiner sauren Lösungen leicht ein Präcipitat, hier aus basischem Salz bestehend, giebt, welches aber unter den vorhandenen Umständen meistens als weisser amorpher oder sehr fein krystallinischer Niederschlag fallen wird.

i. Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Chrom werden als Chloride angenommen werden müssen.

Nicht ins Filtrat übergehen oder wenigstens grösstentheils auf dem Filter ungelöst zurückbleiben wird:

k. Silber. Es ist allerdings wohl Chlorsilber nicht absolut unlöslich in salzsäurehaltigen Flüssigkeiten und namentlich in solchen, die ausserdem noch Alkalichloride enthalten, indessen wird doch in den meisten Fällen ein Theil des Chlorsilbers ungelöst auf dem Filter zurückbleiben. Dieser Filterrückstand kann, wie §. 406 angezeigt werden soll, in Untersuchung gezogen werden.

Die weitere Prüfung sowohl der erlangten Lösungen als auch der Filterrückstände wird später besprochen werden, nachdem noch einige andere Methoden, die die Zerstörung der organischen Stoffe zur Aufgabe haben, vorgeführt worden sind.

II. Methode von Schneider[1]) ist der vorigen ähnlich, nur dass die Salzsäure durch Salpetersäure ersetzt wird. Wenn ich auch zugeben muss, dass ein Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kali ein kräftiges Oxydationsmittel ist, dem nur wenig organische Stoffe widerstehen, so sind es doch gerade auch besonders Zellstoff und Fette, von denen man das letztere behaupten muss. Die Methode hat insofern vor der früher beschriebenen keinen Vorzug. Ein Nachtheil, den die Methode der vorigen gegenüber zeigt, ist der, dass die Reaction eine sehr heftige werden kann, so dass Massen herausgeschleudert werden. Ferner ist es nicht zu läugnen, dass es schwierig wird, den Ueberschuss der Salpetersäure zu entfernen, und dass diese bei der späteren Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Zersetzung des letztern hervorbringt, die eines Theils eine grosse Menge des Fällungsmittels unwirksam macht, andererseits in den Niederschlag eine grosse Menge Schwefel bringt. Da die Meth. vorzugsweise in der Absicht aufgestellt zu sein scheint, einem vermeintlichen Verluste an Chlorarsen vorzubeugen, wie man ihm eine Zeit lang für die Methode I. als unvermeidlich annahm, so kann ich für ihre Benutzung nicht besonders stimmen, nachdem schlagend nachgewiesen, dass der Verlust nicht stattfindet.

Die unter I. für die verschiedenen Metalle und ihre Verbindungen aufgestellten Gesichtspunkte gelten im Allgemeinen auch hier.

---

[1]) „Die gerichtliche Chemie", p. 17.

III. Methode von Wöhler[1]). Die zu untersuchende Substanz soll mit möglichst wenig Kalilauge gekocht werden, bis eine homogene Flüssigkeit entstanden, die man mit Salzsäure etwas übersättigt und in die man so viel Chlor einleitet, dass, wenn die Flüssigkeit 24 Stunden in einem verdeckten Gefässe gestanden, sie noch deutlichen Geruch nach Chlor besitzt. Das Chlorgas kann aus Braunstein und Salzsäure oder aus chlorsaurem Kali und Salzsäure bereitet werden. Ein Arsengehalt der Materialien ist nicht zu fürchten, da sogleich Arsensäure entstehen muss. Das Gas muss mit destillirtem Wasser gewaschen worden sein. Man hat einen Vorzug vor Methode I. darin gesucht, dass die Einwirkung von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehe und einer Verflüchtigung von Arsen besser wie in I. vorgebeugt sei. Nachdem letztere Annahme fortgefallen, bleibt nichts, was die jedenfalls sehr zeitraubende Ausführung besonders empfiehlt. Wird sie angewendet, so muss der Ueberschuss von Chlor vor der weiter unten zu besprechenden Behandlung mit Schwefelwasserstoff entfernt werden.

IV. Methode von Otto[2]) ist ursprünglich im speciellen Hinblick auf Arsen aufgestellt. Digeriren mit durch Salzsäure stark sauer gemachtem Wasser, zuletzt nahe dem Siedepunkte, bis die Flüssigkeit so klar geworden, dass sie sich filtriren lässt und für den Fall, dass dies nicht zu erreichen, Einleiten von Chlor. Abgesehen davon, dass die organischen Stoffe bei blosser Behandlung mit Salzsäure weit weniger vollständig zerstört werden, wie nach Methode I. und deshalb sehr viele derselben in den Niederschlag übergehen werden, so ist hier allerdings auch zu befürchten, Arsen in Form von Chlorarsen zu verlieren. Ferner werden die in Salzsäure schwer löslichen Metalle und Metallverbindungen (Chloride von Blei und Silber, Quecksilberchlorür, Arsensulfid etc.) nicht oder nicht vollständig in Lösung gehen, da die Flüssigkeit weniger freie Säure hat als die nach I. Endlich werden diese schwer löslichen Stoffe sehr viel mehr mit organischen Substanzen verunreinigt auf dem Filter zurückbleiben als in I. Es sind dies übrigens Thatsachen, die bereits Fresenius und Babo[3]) vorgeführt haben und deren Bedeutung Otto vollkommen anerkannte.

V. Modificationen des vorigen Verfahrens, von Drunty[4]) angeregt, von Brandes[5]) empfohlen und von Duflos und Hirsch[6]) in die vorliegende Fassung gebracht. Die zu zerstörenden Stoffe sollen in eine tubulirte Retorte gefüllt werden, mit ebensoviel Salzsäure von 1,08 sp. Gew. übergossen, als feste Stoffe vorhanden, eine Vorlage mit etwa 30 Grm. Wasser angelegt, dann die Retorte im Chlorcalciumbade erhitzt werden, bis der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt ist. Der Rückstand in der Retorte wird mit dem doppelten Gewichte Weingeist (von 80 % Tr.) verdünnt, colirt, mit Weingeist ausgesüsst, die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt, der Weingeist vom Filtrate abdestillirt, was in der Retorte bleibt dem erst erhaltenen Destillate zugemengt und weiter untersucht. Auch diese Modification nimmt besonders Rücksicht auf Arsen, dessen Verlust durch Verflüchtigung als Chlorarsen sie vorbeugt. Hier ist noch viel weniger, als bei der vorigen Methode zu erwarten, dass Blei (Wismuth, Zinn Antimon u. a.) in die zur Untersuchung gelangende Flüssigkeit über-

---

[1]) Wöhler und Siebold „Das forensisch chemische Verfahren bei Arsenikvergiftungen", besonderer Abdruck aus Siebold's Lehrbuch d. gerichtl. Medicin. Berlin — Enslin 1847. — Diese Methode schliesst sich an andere, früher von Jacquelin, ferner von Devergie, Wackenroder, Gmelin, Liebig, auch von Orfila gegebene Vorschriften, bei denen nur die Vorbereitung mit Kali durch eine solche mit Salzsäure, Königswasser u. dergl. ersetzt ist, an.

[2]) „Ausmittelung der Gifte."

[3]) A. a. O.

[4]) Ich kenne diese Arbeit leider nur aus den Excerpten, die Duflos — Hirsch u. A. aus derselben geben.

[5]) Arch. f. Pharm., Bd. 48, p. 206.

[6]) „Das Arsen, seine Erkennung" etc. Breslau — Hirt. — 1842.

gehen. Auch wird bei Benutzung derselben Schwefelarsen ungelöst bleiben. Sie hat keine Vorzüge, welche sie noch empfehlen liessen.

VI. Methode von Graham. Zerstört mit Salpetersäure und fällt die organischen Beimengsel mit salpetersaurem Silberoxyd. Abgesehen von dem bedeutenden Aufwand von letzterem Reagens, den sie verlangt, gestattet sie nicht, auch das Silber zu berücksichtigen. (Zinn, ein Theil des Antimons, Schwefelarsen u. a. Stoffe werden nicht oder nur dann in Lösung gehen, wenn man sehr starke Säure anwendet.)

VII. Methode von Schneider[1]) und Fyfe[2]). Auch sie berücksichtigt besonders das Arsen, welches sie bestrebt ist, in Form von Chlorarsen durch Destillation zu gewinnen. In eine tubulirte Retorte wird die zu untersuchende Substanz mit einer bedeutenden Menge Kochsalz (Schneider nimmt geschmolzenes Kochsalz oder Steinsalz in Stücken) eingetragen, und unter allmähligem Zusatz von Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Andere giftige Metalle ausser Arsen (Antimon, Zinn) müssen wenigstens theilweise in der Retorte zurückbleiben. Die nicht unbeträchtlichen Mengen von saurem, schwefelsaurem Natron, die ihnen beigemengt sind, werden ihrer Abscheidung aus dem Destillationsrückstande nicht günstig sein[3]). Liebig[4]) destillirt mit conc. Salzsäure, ebenso Ludwig[5]). Bei dieser Modification des Verfahrens ist allerdings dem letzterwähnten Uebelstande abgeholfen. Desgleichen bei der Methode Sonnenschein's[6]), welche die Salzsäure als Gas einleitet und das mit dieser abdestillirende Chlorarsen theils in einer kaltgehaltenen Vorlage, theils in einem mit Wasser gefüllten Cylinder auffängt. Kaiser fängt das Chlorarsen in einer Kochflasche und davor angebrachten grösseren Will-Varentrapp'schen Kugelapparate auf, von denen der letztere zum Theil mit Wasser gefüllt ist, während erstere nur einige Decigrm. chlorsauren Kalis enthält. Die Destillation geschieht aus einem Kochkolben mit soviel Schwefelsäure, dass auf 1 Th. Wasser im Objecte 3 Th. conc. Säure kommen. Mit dieser lässt er 12 Stunden kalt stehen, und bringt dann das Kochsalz in ca. 1 Ctmtr. grossen Stücken hinzu, so dass der Boden des Kolbens damit bedeckt ist. Die vorgelegte Wassermenge muss doppelt so gross wie die Menge verwendeten Kochsalzes sein. Durch quantitative Versuche hat er sich überzeugt, dass wenn alle Salzsäure ausgetrieben, mit dieser auch die Gesammtmenge des Arsens in die Vorlagen geführt wurde und dass sie sich hier als Arsensäure finde[7]). Wenn man nur Arsen suchen will, so ist diese Methode gewiss sehr zu empfehlen.

VIII. Methode von Danger und Flandin. Die Zerstörung wird durch concentrirte Schwefelsäure bewerkstelligt. Die Substanz ist, wenn sie fest, so wie sie ist, wenn flüssig nach dem Eindampfen in einer Porzellanschale mit $^1/_6$—$^1/_4$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure zu mengen, und soll erhitzt werden, bis der ursprünglich schwarze Brei endlich eine trockne, kohlige Masse hinterlassen hat. Man erkaltet, versetzt mit etwas Salpetersäure (oder Königswasser) und verdunstet wieder zur Trockne. Der salpetersäurefreie Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und weiter geprüft. Ist hier in der zu untersuchenden Substanz, wie das wohl in den meisten Fällen annehmbar, Kochsalz,

---

[1]) Jahrb. der Chem. 1851, p. 630.
[2]) Journ. für pr. Chem. Bd. 55, p. 103.
[3]) Schwefelarsen kann bei dieser Gelegenheit zwar vorübergehend zu Chlorid werden, man beobachtet aber mitunter schon im Retortenhalse eine Rückverwandlung in das Sulfuret, welches sich als gelber Anflug absetzt. (Vergl. Buchner im N. Repert. f. Pharm. Bd. 17, p. 21.) Aehnliches geschieht auch beim Schwefelantimon. Bei der Modification Kaiser's dürfte dies nicht vorkommen.
[4]) Chem. Centralbl. Jg. 1857. Nr. 20, p. 305
[5]) Arch. f. Pharm. Bd. 97, p. 23.
[6]) Deutsche Klinik. Jg. 1867, No. 3.
[7]) „Ein Beitr. z. Nachw. d. Arsens". Beil. z. Progr. d. St. Gallischen Kantonsschule 1875.

so muss sich Chlorarsen verflüchtigen; schon Orfila und Jacquelin[1]) haben das nachgewiesen. Der Vorschlag Bérards, die Zerstörung in einer Retorte vorzunehmen, ist wegen des starken Aufschäumens unausführbar. Blei, ein Theil des Wismuths, Gold, sowie einige andere giftige Metalle und ihre Verbindungen werden nicht in die Lösung übergehen. Die durch Zersetzung von Schwefelsäure entstehende schweflige Säure könnte, wenn nicht hinreichend Salpetersäure vorhanden oder nicht stark genug erhitzt würde, Unbequemlichkeiten veranlassen.

IX. Modification der Methode VIII[2]). Die Zerstörung wird mittelst eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure ausgeführt, wobei das Erhitzen fortgesetzt werden muss bis alle Entwickelung rother Dämpfe aufgehört hat. Wenn hier der Verflüchtigung des Chlorarsen vorgebeugt wird, so liegt die Schwierigkeit der Ausführung darin, dass es sehr lange dauert, bis alle Salpetersäure und ihre Zersetzungsprodukte wieder entfernt worden und dass dabei meistens ein äusserst lästiges Aufschäumen eintritt, welches nur bei Anwendung grosser Gefässe ohne Nachtheil bleiben kann. Die Zerstörung ist allerdings weit vollständiger als nach der Meth. VIII. Filhol hat die Zerstörung mit Salpetersäure unter geringem Zusatz von Schwefelsäure und Orfila die Anwendung der Salpetersäure allein befürwortet. Schneider u. A. lassen nur mit verdünnter Salpetersäure ausziehen. Gaultier de Claubry mit Königswasser (a. a. O.). Pfaff u. A. kochten mit verdünnter Kalilauge, übersättigten mit Salzsäure, filtrirten und prüften das Filtrat. Selmi behandelt mit conc. Schwefelsäure, versetzt dann mit überschüssiger Soda und trocknet aus. Den Rückstand erhitzt er in einem langhalsigen Kolben zum Glühen. Während sich Schwefelquecksilber im Halse des Kolbens sublimirt findet, sollen im Rückstande die anderen Metalle als Sulfurete vorkommen, theils löslich, theils unlöslich in Schwefelnatrium[3]).

X. Methode durch Verkohlung[4]). Die getrocknete Substanz wird im Porzellantiegel verkohlt (wobei einzelne Arsen-, Antimon-, Quecksilber-, Blei-, Zinn-, Zink-Verbindungen verflüchtigt werden). Der Rückstand soll mit Wasser (unter Zusatz von etwas Salpetersäure) ausgezogen, dann das hierin Unlösliche verbrannt werden. Kann bei einem allgemeinen Gange der gerichtlich chemischen Analyse keine Beachtung finden, wenn sie auch bei specieller Untersuchung auf einzelne nicht flüchtige Stoffe mitunter gute Resultate geben wird. (Vergl. Unten.)

XI. Methode von Wöhler und von Siebold[5]). Die zu untersuchende Substanz wird mit Salpetersäure (etwa gleichem Gewichte) in einer Porzellanschale so lange erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei entstanden, letzterer mit reinem Kali (oder kohlensaurem Kali) neutralisirt, etwa eben so viel Salpeter[6]) zugefügt, als das Gewicht der zu untersuchenden Substanz (im trockenen Zustande gedacht) beträgt, und die ganze Masse unter Um-

---

[1]) Orfila, Lehrbuch der Toxicologie. Bd. 1.

[2]) Vergl. Schneider's gerichtliche Chemie, p. 17, sub 3.

[3]) Ber. v. d. chem. Ges. Bd. 6, p. 141 (1873).

[4]) Vergl. Schneider's gerichtliche Chemie, p. 16.

[5]) „Das forensisch chemische Verfahren bei einer Arsenvergiftung". Siebold's Lehrbuch der gerichtlichen Medicin. Auch als besonderer Abdruck erschienen. Berlin 1847 — Enslin. — Diese Methode scheint zuerst angeregt zu sein von Kapp, später von Orfila wurde sie benutzt. Wöhler hat sie in die jetzt gebräuchliche Form gebracht.

[6]) Gaultier de Claubry (a. a. O.) zieht salpetersauren Kalk vor.

rühren ausgetrocknet. Der trockene Rückstand wird später in kleinen Portionen in einen, zu schwacher Rothgluth erhitzten Porzellantiegel [1]) gebracht und zwar so, dass nicht eher eine neue Menge zugefügt wird, als bis die vorher eingetragene völlig verpufft ist. Wird die zuerst erhitzte Portion nicht vollständig weiss, so muss man dem Reste der zu verpuffenden Masse noch gepulverten Salpeter zumengen. Es ist durchaus darauf zu achten, dass so viel Salpeter vorhanden, als zu vollständiger Oxydation erforderlich. Bei regelrechter Anwendung dieser Methode wird sich wohl nur Quecksilber verflüchtigen und der Beobachtung entziehen. Sie ist namentlich dort zu empfehlen, wo man mit grossen Mengen Substanz, namentlich mit Ueberbleibseln einer schon längere Zeit bestatteten Leiche zu thun hat, deren einzelne Theile nicht mehr erkennbar. (Vorausgesetzt, dass keine Rücksicht auf Anwesenheit von Quecksilber zu nehmen ist.) Ganz besonders ist diese Methode dann von Vortheil, wenn bei Anwendung von chlorsaurem Kali und Salzsäure (Meth. I) ein unzerstörter Rest geblieben. Da dieser in vielen Fällen vorzugsweise aus Fett besteht, so kann es rathsam werden, zunächst mit verdünnter Kalilauge zu verseifen, und dieser Seife mindestens ein gleiches Gewicht (des in Arbeit genommenen Rückstandes) gepulverten Salpeters zuzumengen, dann die Masse auszutrocknen und nun den trockenen Rückstand, wie oben beschrieben, zu verpuffen. Will man beim obigen Versuche eine zu bedeutende Häufung von Salzen im Rückstand vermeiden, was allerdings meistens von Vortheil sein wird, so empfehle ich, einen Theil des Salpeters durch salpetersaures Ammoniak zu ersetzen.

Die einzelnen metallischen Gifte, welche im Rückstande vorhanden sein können, werden sich in demselben meistens in Form ihrer höchsten Oxydationsstufen vorfinden, oder auch als Kaliverbindung derselben. Einzelne Metalle, deren Oxyde bei der hohen Temperatur, welche im Verpuffungsmomente obwaltet, zersetzt werden, könnten auch im regulinischen Zustande vorliegen. Namentlich wird letzteres geschehen, wenn vor dem Zumischen des Salpeters (oder salpetersauren Ammoniaks) durch Ueberschuss von Kali (oder Pottasche) deutlich alkalische Reaction herbeigeführt worden.

Wird der verpuffte und wieder erkaltete Rückstand gepulvert und mit Wasser ausgekocht, so wird sich dabei von hieher gehörigen Körpern vorzugsweise auflösen: arsensaures [2]), antimonsaures, zinnsaures und chrom-

---

[1]) In der Originalabhandlung und bei Otto ist ein hessischer Tiegel gestattet. Ich glaube, es wird, namentlich wo man mit kleinen Quantitäten arbeitet, ein Porzellantiegel den Vorzug verdienen. Nur dort, wo sehr grosse Mengen, etwa die ganzen Ueberbleibsel einer bereits jahrelang beerdigten Leiche vorliegen, wird man einen neuen hessischen Tiegel wählen können, den man dann aber vorher auf das sorgfältigste reinigen muss (Auskochen mit Säure etc.).

[2]) Soll diese Lösung auf Arsen nach der Methode von Marsch untersucht werden, oder will man einzelne Metalle mittelst Schwefelwasserstoff aus derselben fällen, so ist vorerst die überschüssige Salpetersäure und salpetrige Säure zu ent-

saures Kali, Bleioxyd- und Zinkoxyd-Kali. Meist ungelöst werden bleiben: Kupferoxyd, Wismuthoxyd, kohlensaurer Baryt, ferner Gold und Silber[1]).

Wendet man anstatt Kalilauge (kohlensaures Kali) und Salpeter Natronlauge (Soda) und Natronsalpeter an, so hat man den Vortheil, dass schwerlösliche Natronsalze der Antimon- und Zinnsäure entstehen, welche beim Auslaugen mit heissem Wasser theilweise ungelöst bleiben. Es ist das bei der Aehnlichkeit einzelner Reactionen des Antimons und Zinns mit denen des Arsens nicht unwichtig.

Bei Benutzung dieser Methode zur Untersuchung von stark zersetzten Leichen, bei denen oft nicht geringe Mengen von Erde und Sand vorhanden sind, ist es empfehlenswerth, nach längerem Kochen mit Salpetersäure den grösseren Theil des Sandes durch Abgiessen und Coliren abzusondern.

XII. Methode von Verryken[2]) hat den grossen Vortheil, dass sie mit kleinen Mengen arbeitet und das Metallgift sehr rein, völlig frei von organischen Stoffen liefert. Sie beruht auf einer in entwässertem Sauerstoff ausgeführten Verbrennung, der man 5—10 Grm. des ausgetrockneten Objectes unterwirft und welche man in einer Verbrennungsröhre aus schwerschmelzbarem Glase ausführt. Der Sauerstoff wird durch 3 Röhren, gleichfalls aus schwerschmelzbarem Glase in dieselbe geleitet, deren eine kurz vor dem zu untersuchenden Gemenge mündet, während die zweite in der Mitte und die dritte gegen das Ende der Verbrennungsröhre sich öffnen. Sie bezwecken, dass überall in der letzteren Sauerstoff vorhanden. Am entgegengesetzten Ende der Verbrennungsröhre ist ein Kugelapparat, in welchem Wasser vorhanden ist, angebracht, die Röhre aber mit Ausnahme der Stelle, wo sich das Gemenge befindet, mit Rauschgold umwickelt. Die Erhitzung muss langsam erfolgen, damit keine Entzündung eintritt, und darf an der Stelle, wo die organische Substanz liegt, erst dann begonnen werden, wenn die übrigen Theile des Verbrennungsrohres bereits glühend sind. Nach Zerstörung der organischen Substanzen lässt man erkalten, ohne den Gasstrom zu unterbrechen. Endlich werden die Verbrennungs- und Zuleitungsröhren mit conc. heisser Salpetersäure und dann mit dem zum Sieden erhitzten Wasser aus dem Kugelapparate ausgewaschen. Die so erhaltenen Lösungen kann man sogleich mit Schwefelwasserstoff etc. prüfen. Verryken hat so Kupfer in Organen vergifteter Thiere, selbst bei 1 : 40000, Blei 1 : 50000, Quecksilber und Arsen 1 : 50000 etc. dargethan.

---

fernen, was durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu bewerkstelligen. Vergl. übrigens §. 354.

[1]) Wird gerade nur die zum Zerstören der organischen Substanz nothwendige Temperatur eingehalten, so kann übrigens auch ein Theil des Silbers und Kupfers als salpetersaures Salz oder Chlorid zurückbleiben und so wenigstens ein Theil dieser Produkte durch Wasser gelöst werden.

[2]) Journ. de Pharm. d'Anvers. Jahrg. 1872, p. 193 u. 241.

Abscheidung aus der Lösung.

§. 340. Die nächste Operation, welche auf die oben beschriebene Zerstörung der organischen Substanzen folgen muss, ist die Abscheidung des erwarteten Metallgiftes. Der beabsichtigte Zweck kann auf verschiedene Weise erreicht werden, man kann

a. durch geeignete Anwendung der Elektrolyse oder gewisser stark positiver Metalle (Zink und besonders Magnesium) das giftige Metall als solches aus der Lösung niederschlagen oder

b. das giftige Metall in einer Verbindungsform fällen, in der es leicht erkannt und in solche Formen übergeführt werden kann, dass man die nöthigen Identitätsreactionen anzustellen vermag.

Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich mir vorbehalten, erst später an geeigneter Stelle die in a. angedeuteten Methoden ausführlich zu besprechen.

Den in b. hervorgehobenen Zweck erreichen wir leicht, indem wir die Metalle als Schwefelverbindungen fällen. Ich will hier nur auf den Fall eingehen, dass die zu untersuchende Substanz nach Meth. I oder XII zerstört worden und mir vorbehalten, dasjenige, welches bei Benutzung von Meth. XI, die weit seltener angewendet wird, zu beachten ist, später an geeigneter Stelle zu besprechen (vergl. §. 354). Es würden bei Zerstörung nach Meth. I folgende Eventualitäten vorkommen können:

I. Die Flüssigkeit ist nach der Zerstörung völlig klar geworden, oder hat beim Filtriren auf dem Filter nur Reste organischer Massen hinterlassen. Man hat Grund, an die Anwesenheit von Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Quecksilber, Kupfer, geringen Mengen von Silber und Blei, ferner an die Anwesenheit von Wismuth, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom, Mangan, Baryt zu denken.

II. Die Flüssigkeit enthält nach der Zerstörung ungelöste unorganische Substanzen. Es ist Ursache, Anwesenheit von Chlorsilber, Chlorblei, Chlorthallium, Schwefelquecksilber, schwefelsaurem Baryt anzunehmen.

Für den Fall I. hat man ferner darauf Rücksicht zu nehmen, ob

A. beim Erkalten oder Verdünnen der Lösung mit Wasser eine Trübung eingetreten (dieselbe deutet auf gelöst gewesenes Chlorblei, kleine Mengen von Chlorsilber und Chlorthallium, ferner auch auf Antimon- und Wismuthverbindungen). Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und gesondert untersucht;

B. die Flüssigkeit auch dann klar geblieben. Man hat besonders Arsen, Antimon, Gold, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom, Mangan (Baryt) zu berücksichtigen, darf aber auch einen Rest von Blei und selbst Silber noch in Lösung erwarten.

Im Falle die in II. bezeichnete Eventualität eintritt oder beim Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag entsteht, kann man beachten, ob

A. der ungelöste Theil farblos und deutlich krystallinisch, in Ammoniak unlöslich ist (Chlorblei);

B. ob er amorph oder minder deutlich krystallinisch ist und auch nach längerer Einwirkung des Lichtes auf den ausgewaschenen Niederschlag farblos bleibt (Antimon- und Wismuthverbindungen, auch schwefelsaurer Baryt; der Antimonniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff orange, der Wismuthniederschlag braunschwarz, schwefelsaurer Baryt bleibt farblos. Ersterer ist in Weinsäure löslich, die letzteren beiden nicht);

C. ob er farblos amorph nach dem Auswaschen mit Wasser am Lichte dunkel werdend (Chlorsilber. Dasselbe löst sich, so lange es noch nicht am Lichte reducirt worden, leicht in Aetzammoniakflüssigkeit, sowie auch in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron. — Chlorthallium);

D. ob er gefärbt (roth — Schwefelquecksilber etc.).

§. **341.** Die erkaltete und wenn nöthig, nach dem Erkalten noch einmal filtrirte Flüssigkeit wird nun zunächst durch Einleiten von (gewaschenem) Schwefelwasserstoff gesättigt. Da namentlich die Arsensäure nur schwierig durch Schwefelwasserstoff in das entsprechende Sulfuret umgewandelt wird, so genügt es nicht, in die hinreichend vorbereitete Flüssigkeit Schwefelwasserstoff zu leiten, sondern es muss unbedingt dafür Sorge getragen werden:

1) dass die in einer Flasche befindliche Flüssigkeit völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird [1]);

2) dass sie, nachdem sie kein Schwefelwasserstoffgas mehr binden kann, längere Zeit wohl verkorkt bei Seite gestellt werde. Die erforderliche Zeitdauer kann nicht näher präcisirt werden, sie richtet sich nach der Natur der Flüssigkeit. Jedenfalls werden zu einigermaassen vollständiger Abscheidung des Schwefelarsens mehrere Tage nothwendig sein. Niemals sollte man den Process als beendet ansehen, wenn nicht der Niederschlag sich so weit am Boden oder an den Wandungen der Flasche abgesetzt hatte, dass die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden. Ein zeitweises Erwärmen der Flüssigkeit befördert die Abscheidung, ist aber nicht rathsam; die Temperatur von 40—50° C. dabei zu überschreiten, ist unstatthaft. Ist nicht völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so kann schon bei 35° allmählig wieder Arsen in Lösung gelangen. Hat man erwärmt, so muss man durch späteres Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erkaltete Flüssigkeit dafür sorgen, dass sie wieder gesättigt wird [2]).

Die Zerstörungsmethode mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerlegt, wie oben bemerkt, nicht alle organischen Substanzen vollständig, während sich Fette in unlöslicher Form abfiltriren lassen, bleiben nicht unbeträchtliche Mengen von kohlenstoffhaltiger Substanz in der Flüssigkeit gelöst,

---

[1]) Blosser Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ist durchaus ungenügend.

[2]) Wenn man eine Zeit lang glaubte, dass später, bevor man das Schwefelarsen abfiltrirt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt werden müsse, so hat Becker (Arch. f. Pharm., Bd. 36, p. 287) gezeigt, dass dies nicht allein nicht nützt, sondern — da kleine Mengen von Schwefelarsen wieder in Lösung gelangen — verwerflich sei.

wahrscheinlich theilweise in Verbindung mit Chlor (Chlorsubstitute anderer organischer Verbindungen). Ein nicht unbeträchtlicher Theil dieser Bestandtheile der Lösung, auch vorhandenes Eisenoxyd, erfährt ebenfalls eine Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und ein Theil der dabei entstehenden Zersetzungsprodukte, sowohl der organischen Substanz, wie des Schwefelwasserstoffs (freier Schwefel) werden allmählig in unlöslicher Form als gelber oder bräunlicher Niederschlag abgeschieden. Ich kann nach meinen Erfahrungen dies nicht als einen Nachtheil der Methode gelten lassen, sondern bin im Gegentheil der Ansicht, dass, wenn man überhaupt die bei Besprechung der Meth. I. vorgeführten Vorsichtsmaassregeln beobachtet hat, man gerade das Entstehen dieses Niederschlages als ein Moment bezeichnen kann, welches die gleichzeitige Abscheidung einzelner Schwefelmetalle, besonders des Schwefelarsens eher begünstigt als verlangsamt. Nur insofern ist dieser Umstand beachtenswerth, als solchergestalt nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff verbraucht und dadurch natürlich für die Abscheidung des Metalles entzogen werden. Es ist deshalb wohl entschieden empfehlenswerth, die Flüssigkeit, wenn sie nach Einleiten von Schwefelwasserstoff 24 Stunden gestanden hatte, noch einmal mit diesem Gase zu sättigen. Vergl. übrigens auch §. 356, namentlich das dort für Eisenoxyd Gesagte.

Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag ist abzufiltriren und anfangs mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, dann 2—3 Mal mit destillirtem Wasser auszuwaschen[1]).

Es werden gefällt:

gelb	Arsen, der abfiltrirte und gewaschene Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit und in Schwefelammonium löslich, in mässig concentrirter Salzsäure unlöslich.
	Zinn, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit unlöslich, in Schwefelammonium löslich, auch beim Erwärmen in mässig concentrirter Salzsäure löslich.
	Kadmium, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit und in Schwefelammonium unlöslich, in mässig concentrirter warmer Salzsäure löslich; auch in siedender verdünnter Schwefelsäure (1:5) löst er sich.
orange	Antimon, der Niederschlag verhält sich wie der des Zinns.
braun	Gold, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit unlöslich, in Schwefelammonium löslich, in Salzsäure schwer, in Königswasser leicht löslich.
schwarzbraun	Wismuth, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit und in Schwefelammonium unlöslich, löslich in Salzsäure.

1) Dem hier mitgetheilten Fällungsverfahren gegenüber erscheinen einzelne andere Methoden, namentlich die ursprünglich von Valentin Rose gegebenen (vergl. Otto's Aussmitl., 2. Aufl., p. 47), minder genau und ihre Besprechung deshalb überflüssig.

schwarz

Quecksilber, der Niederschlag ist in Schwefelammonium wenig, in Schwefelkalium leicht, in Salzsäure schwierig, in Königswasser leicht löslich.

Silber (Spur), der Niederschlag ist in Schwefelalkalien nicht, in mässig concentrirter Salzsäure schwer, in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration leichter löslich.

Blei, wie beim Silber. So lange die Flüssigkeit nicht mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, kann ein rother oder rothbräuner Niederschlag von Bleisulfochlorid entstehen.

Kupfer, der Niederschlag ist in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich; in Cyankaliumlösung löst er sich; leicht löslich ist er in Salpetersäure; auch in Salzsäure löst er sich. In siedender verdünnter Schwefelsäure (1:5) ist er unlöslich[1]).

Ueber die weitere Erkennung, sowie, falls mehrere Gifte dieser Klasse vorhanden sein sollten, über die Trennung der Schwefelniederschläge der verschiedenen Metalle von einander, wird das Nöthige bei der speciellen Besprechung derselben gesagt werden.

§. 342. Die Flüssigkeit, aus der nach mehrtägigem Stehen kein Niederschlag entstanden ist, ebenso, falls sich ein solcher Niederschlag gebildet haben sollte, das Filtrat werden folgendermaassen weiter untersucht:

Die Flüssigkeit wird mit soviel essigsaurem Natron versetzt, dass jedenfalls alle freie Salzsäure in Chlornatrium verwandelt werden kann und die äquivalente Menge freier Essigsäure der Flüssigkeit mitgetheilt wird. (Falls sehr viel freie Säure vorhanden, möge man einen Theil derselben durch Ammoniak sättigen, muss indessen immer eine deutlich saure Reaction behalten.) Nachdem man nun (wenn nöthig) wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, muss fallen

weiss — Zink, der Niederschlag löst sich in verdünnter warmer Schwefelsäure farblos;

schwarz

Nickel, der Niederschlag löst sich in verdünnter warmer Schwefelsäure zu grüner Lösung.

Kobalt, der Niederschlag löst sich in verdünnter warmer Schwefelsäure zu rother Lösung. (Cyankalium würde die Fällung letzterer beiden Niederschläge

[1]) Die Mehrzahl dieser Niederschläge wird entschieden früher entstehen, als der Niederschlag von Schwefelarsen; ich empfehle deshalb die Flüssigkeit schon während des Einleitens von Schwefelwasserstoff zu beobachten. Oft sieht man, wenn z. B. Quecksilber neben Arsen vorhanden, zuerst einen schwarzen Niederschlag entstehen, während dann später soviel Schwefelarsen, Schwefel oder organische Substanz gefällt werden können, dass die gelbe Farbe der letzteren Niederschläge die schwarze des Schwefelquecksilbers maskirt.

verhindern, nicht die des Thallium- und Zinkpräcipitates.)

schwarzbraun Thallium.

§. **343.** Die Flüssigkeit, aus der sich nach mehrstündigem Stehen keiner der obigen Niederschläge gebildet hat, oder das Filtrat, falls ein solcher Niederschlag entstanden ist, werden durch Aetzammoniak alkalisch gemacht, wenn nöthig, noch mit etwas Schwefelammonium versetzt. Es müssten fallen

schwarz	Eisen	der Niederschlag ist in Essigsäure löslich, in Kalilauge unlöslich.
fleischfarben	Mangan	
grünbläulich	Chrom	der Niederschlag ist in Kalilauge löslich.
farblos	Aluminium	

Auch über die weitere Untersuchung dieser Niederschläge will ich das Erforderliche bei der speciellen Besprechung der einzelnen Metalle vorführen.

Anhang. Die Flüssigkeit, die keinen Niederschlag mehr giebt, kann endlich mit Salzsäure stark angesäuert und so lange gekocht werden, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Man filtrirt warm und müsste im Filtrate durch Schwefelsäure, falls Baryt vorhanden, einen **weissen** Niederschlag erhalten. Dieses Gift kann erst im folgenden Hauptabschnitte näher behandelt werden.

Charakteristische Eigenschaften der einzelnen, in diese Gruppe gehörigen giftigen Metalle und ihrer Verbindungen.

Arsen.

§. **344.** Es existiren wohl kaum Gifte, welche häufiger Gegenstand der Untersuchung für Gerichts-Chemiker wären, als das Arsen und seine Verbindungen. Die Bekanntschaft des grossen Haufens mit den giftigen Eigenschaften derselben, die Leichtigkeit, mit der die arsenhaltigen Substanzen erworben und mit der ein grosser Theil derselben beigebracht werden können; die ziemlich grosse Sicherheit, mit der schon beim Gebrauch kleiner Mengen ein tödlicher Erfolg vorher gesagt werden kann, haben sie seit langer Zeit zu den gebräuchlichsten Giften gemacht. Auch zufällige Vergiftungen (Rattengift, Arsenseife, Fliegengift) sind nicht selten vorgekommen.

Von Verbindungen, welche neben dem metallischen Arsen häufiger zu Vergiftungen Veranlassung gegeben, sind zu nennen: Die arsenige Säure, die bei Weitem am häufigsten verwendete Substanz, das rothe Schwefelarsen (Realgar, Sandarach), das gelbe Schwefelarsen (Auripigment, Rauschgelb, Königsgelb), das arsenigsaure Kupferoxyd (Scheele'sches oder Schwedisches Grün) und die Doppelverbindung desselben mit essigsaurem Kupferoxyd, welche nicht eben selten bei der Fabrikation von Tapeten, Ballblumen,

leichten Zeugen, auch zum Färben von Conditorwaaren, Briefcouverts, Lampenschirmen missbraucht wird (Schweinfurter, Neuwieder, Mitis- oder Berg-Grün). Minder wichtig, aber doch zu beachten, sind die neuerdings zur Darstellung von Anilinfarbe gebrauchte Arsensäure und deren Salze, namentlich das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz (Liquor arsenicalis Bietti und Pearsoni), arsenhaltige Anilinfarben, die arsenigsauren Salze des Kalis und Natrons (Liquor arsenicalis Fowleri), das Cochenille- oder Wienerroth, eine Verbindung von Fernambukfarbstoff mit Arsensäure und Thonerde, und die Doppelverbindungen des Schwefelarsen mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelcalcium, von denen bekanntlich ein Theil, da sie zum Enthaaren von Häuten oft in grossen Massen verbraucht werden, bei der sanitätspolizeilichen Beurtheilung des in gewissen Gegenden geschöpften Wassers zu berücksichtigen sind. Ueber eine Vergiftung durch arsenhaltige Glasgalle ist einzusehen Vierteljahrschr. f. ger. Med., B. 25, p. 261. In der Medicin kommen ferner noch Jodarsen, für sich und in Gemeinschaft mit Jodquecksilber (Donawan'sche Solution), arsensaures und arsenigsaures Chinin, auch die Kakodylsäure zur Anwendung. (Stearinkerzen, welche mit einem Zusatz von arseniger Säure gemacht worden, wie das namentlich früher mitunter vorgekommen, Wachskerzen mit Schweinfurtergrün gefärbt, müssen beim Verbrennen in der Luft flüchtige Arsenverbindungen verbreiten. Bleischrot enthält immer Arsen.) Endlich ist noch des Arsenwasserstoffs zu gedenken, mit welchem vor einigen Jahren 2 Vergiftungen vorgekommen sind, nachdem schon früher der bekannte Chemiker Gehlen einer solchen erlegen[1]). Man muss die übeln Wirkungen, welche beim Aufenthalte lebender Wesen in feuchten, mit arsenhaltigen Tapeten oder arsenhaltigen Wasserfarben bekleideten Localitäten beobachtet worden, z. Th. von dieser Substanz herleiten.

§. 345. Die Frage, in welcher Form die verschiedenen Arsenpräparate zur Resorption gelangen und in welcher Form sie wirken, muss unbeantwortet bleiben[2]). Ueber die Zeitdauer, innerhalb welcher eine Resorption von Arsenpräparaten nachgewiesen werden kann, liegen im Ganzen wenig Versuche vor. Für einzelne muss sogar dahin gestellt bleiben, ob sie überhaupt resorbirt werden (reines Schwefelarsen). Von der arsenigen Säure wissen wir soviel, dass, wenn sie in Lösung in den Darmkanal gebracht wird, sie innerhalb weniger Minuten ins Blut

---

[1]) Vergl. Valette im Lyon méd. T. 7, p. 440. Jahresb. f. Pharm. Jahrg. 1870, p. 522.

[2]) Ich fühle mich auch nicht berufen, darüber ein Urtheil abzugeben, ob reines metallisches Arsen und die reinen Schwefelverbindungen desselben zu den Giften gerechnet werden müssen oder nicht. Bei der Nachweisung ist schon deshalb Rücksicht auf sie zu nehmen, weil sie dem Publikum nur ausnahmsweise so rein (frei von arseniger Säure) vorliegen, dass sie unschädlich sein könnten. Vergl. übrigens Schroff Pharmacologie, namentlich aber dessen Abhandlung in der Zeitschr. der Wiener Aerzte. 1857 Nr. 1 und 1859 Nr. 29.

gelangt und bald durch den Harn theilweise secernirt wird. Auch für den Arsenwasserstoff lässt sich ein Uebergang in's Blut und eine Beziehung zum Blutfarbstoffe vermuthen[1]). Desgleichen wird die Kakodylsäure wenigstens z. Th. als solche resorbirt und durch den Harn wieder abgeschieden[2]). In Substanz in den Magen gebrachtes weisses Arsen löst sich bekanntlich schwer und langsam; Fette, die ein Benetztwerden mit Wasser hindern, verlangsamen die Lösung und Resorption.

§. **346.** Bezüglich der Symptome, die bei chronischer Arsenvergiftung, bei der längere Zeit fortgesetzter Gebrauch arsenhaltiger Stoffe (Arzneimittel), vor Allem längere Zeit anhaltendes Einathmen von Luft, in der Arsenwasserstoff oder der Staub von Scheele'schem Grün vorhanden (Arsendämpfe von Glashütten und metallurgischen Etablissements — Arsenrauch), als Erkrankungsursache anzugeben sind, eintreten, hat es seine Schwierigkeiten, allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen, denn wenn auch unstreitig sehr häufig unter solchen Umständen ödematische Anschwellungen (oft sehr früh an den Augenlidern — Oedema arsenicalis), Hautausschläge, Ausfallen von Haaren und Nägeln, Lungentuberkeln u. dgl. beobachtet worden, so können doch alle diese Dinge nur zu leicht von andern Ursachen herrühren, oder auch ganz oder theilweise bei wahrer chronischer Arsenvergiftung ausbleiben[3]). Saikowsky hat im Anschlusse an früher von Virchow unternommene Studien über die pathologisch-anatomischen Veränderungen, welche im Gefolge einer Phosphorvergiftung wahrgenommen werden[4]), neuerdings die Veränderungen beobachtet, welche bei Kaninchen, denen man so kleine Dosen von arseniger Säure und Arsensäure gab, dass der Tod erst in 3—6 Tagen erfolgte, entstehen. Es fanden sich im Ganzen wesentliche Analogien mit den durch Phosphor hervorgerufenen pathologischen Veränderungen, ganz besonders auffällig in der Leber, in den Nieren, im Herzmuskel und im Diaphragma. Die von Virchow bei Phosphorvergiftungen wahrgenommene fettige Degeneration derselben fand sich auch hier. Die Nieren waren stark vergrössert, die Harnkanälchen mit Fetttröpfchen vollgepfropft. Auch in den Muskeln des Herzens und Diaphragmas fand sich häufig Fett, ebenso in dem die Drüsen der Darmschleimhaut auskleidenden Epithel. Letzteres war ausserdem oft geschwellt. Bei Anwendung von Arsensäure traten alle Erscheinungen deutlicher ein, der Verlauf der Vergiftung war aber etwas langsamer als bei arseniger Säure[5]). Bei der acuten Arsen-Vergiftung

---

[1]) Vergl. Bogomoloff im Centrbl. f. d. med. Wissensch. Jahrg. 1868 No. 39 und 40.

[2]) Vergl. die später zu erwähnenden Dissertationen Chomse's und Lebahn's.

[3]) Wie wir hier auch daran erinnern müssen, dass einzelne Thiere weniger Empfänglichkeit gegen Arsenpräparate zeigen und selbst Menschen (Arsenikesser in Steyermark etc.) nach länger fortgesetztem Gebrauche von arseniger Säure (und Schwefelarsen) gegen deren giftige Wirkung abgestumpft werden.

[4]) Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 31, p. 400.

[5]) Arch. f. path. Anat., Bd. 34, p. 73. — Ueber die Wirkungen der Arsensäure vergl. auch Wöhler und Frerichs in Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 65,

ist namentlich der pathologischen Veränderungen der Schleimhäute des Magens und Darmkanales zu gedenken, der heftigen Entzündungen des oft mit kaffeebrauner Flüssigkeit gefüllten Magens, des Dünn- und Dickdarmes, die sich oft auch auf Speiseröhre und Mundhöhle erstrecken und die in einzelnen Fällen sogar ein Brandigwerden und Perforationen der betreffenden Organe zur Folge haben. Auch die Entzündungen, die man in Lungen und Geschlechtswerkzeugen nachgewiesen, wären hier zu erwähnen, aber nicht zu übersehen, dass alle diese Symptome nicht nothwendig im Gefolge einer Arsenvergiftung eintreten müssen. Erfolgt die Resorption des Arsens sehr schnell, so findet der Tod häufig unter Erscheinungen der Narkose statt, ohne dass auffällige pathologische Veränderungen nachweisbar werden [1]). Einen Fall von Arsenvergiftung beim Menschen führen Grohe und Mosler an, der insofern interessant ist, als er schnell tödlich verlief (17 Stunden), dabei aber die von Saikowsky beim Kaninchen beobachteten pathologischen Veränderungen, wenn auch nicht in so ausgesprochenem Grade, ebenfalls nachweisbar waren. Derselbe betrifft ein zweijähriges Kind, welches arsenigsaures Kupferoxyd genossen, den grössten Theil desselben aber kurz darauf wieder ausgebrochen hatte. (Limpricht hatte im Erbrochenen leicht das Arsen nachweisen können.) Dieser Fall ist auch deshalb wichtig, als man nach der Section das Gift so vollständig entfernt fand, dass Schwanert in Magen, Darm und Leber vergeblich darnach suchte [2]).

§. **347.** Für den Fall, wo eine baldige Verbreitung des Giftes durch den ganzen Körper angenommen werden darf, ist an den Umstand zu erinnern, dass die Cadaver mit Arsenverbindungen Vergifteter oft sehr langsam in Fäulniss übergehen oder geradezu allmählig mumificirt werden.

§. **348.** Dass sehr häufig nach Genuss grösserer Mengen von Arsenpräparaten Erbrechen eintritt, haben wir schon früher erwähnt. Es ist dies nach Husemann [3]) besonders bei Kupferverbindungen des Arsens der Fall. Hier muss noch einmal dieses Umstandes gedacht werden, um auf die Nothwendigkeit aufmerksam zu machen, die bei vermutheter Vergif-

---

p. 345. — Schroff in Buchner's Repert. f. Pharm., Bd. 2, p. 201 u. a. a. O. — Ueber Vergiftungen mit Arsen nach äusserlicher Applikation, sowie nach Einführung in die Scheide ist die betr. Literatur nachzusehen in d. Vierteljahrschr. f. ger. Med., Bd. 25, p. 110. Einige dort nicht erwähnte Fälle finden sich bei Tardieu und Roussin (Etude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement. Paris 1867. Baillière et fils. — Deutsche Ausg. v. Theile und Ludwig. Erlangen 1868. Enke.

[1]) Einen solchen Fall beschreibt Heydloff in der Berliner klinisch. Wochenschrift, Jahrg. 1865, No. 43, p. 430.

[2]) Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 34, p. 208. — Eine Anzahl recht lehrreicher Vergiftungsfälle mit Arsen hat Keber in der Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med., Bd. 23, p. 271 und Bd. 24, p. 131 beschrieben.

[3]) Toxicologie, p. 824.

tung auf solchem Wege entleerten Massen einer gerichtlichen Prüfung zu unterwerfen. Namentlich wird dies um so nothwendiger, als mitunter das Gift so vollständig ausgebrochen werden kann, dass der Patient mit dem Leben davon kommt [1]) und keine anderen Objecte herbeigeschafft werden können, durch die das Verbrechen wahrscheinlich gemacht würde [2]). In solchen Fällen muss, wo irgend möglich, auch der Harn einer Untersuchung unterworfen werden.

§. **349.** Man hat noch nicht sicher nachweisen können, dass einzelne Organe des Körpers das Arsen mit besonderer Vorliebe aufnehmen oder festhalten. Das steht aber fest, dass es sehr leicht ins Blut übergeht und mit diesem durch den ganzen Körper verbreitet wird. Vielleicht, dass auch die Leber schnell einen Theil des Giftes in sich aufnimmt. Bei der Untersuchung — und das gilt sowohl bei chronischer als acuter Vergiftung — hat man demnach ausser Magen und Darmkanal auch namentlich Leber (Galle, in der Taylor es nachgewiesen) und Blut in Betracht zu ziehen [3]). Ja es kann in diesem Falle wünschenswerth werden, auch das Vorhandensein von Arsen in anderen Organen und im Muskelfleische darzuthun. Orfila und Tardieu haben schon vor Jahren in allen Organen Vergifteter Arsen aufgefunden [4]). Die schliessliche Abscheidung erfolgt zum Theil durch die Nieren [5]), man wird aber doch gut thun, auch die Faeces eines mit Arsen Vergifteten einer Prüfung zu unterwerfen, in denen ein anderer Theil wohl als Schwefelarsen erwartet werden kann. Wenn mit Arsensäure oder deren Verbindungen eine Vergiftung ausgeführt worden, muss man im Auge behalten, dass ein Theil der Säure als Vertreter von Phosphorsäure in die Knochensubstanz eingegangen sein kann. Im Inhalte von Vesicatorblasen eines mit Arsen Vergifteten hat man das Gift nachgewiesen, was als Beweis für partielle Abscheidung durch die Haut aufgefasst wird.

§. **350.** Im Ganzen kann behauptet werden, dass wohl kaum ein Gift existirt, welches so leicht chemisch nachgewiesen werden könne, und bei dem so geringe Mengen genügten, die Gegenwart sicher festzustellen, als das Arsen. Unsere Literatur hat eine Reihe von Fällen, in welchen in

---

1) Oder der Tod erst nach Monaten erfolgt. Vergl. Tardieu-Roussin.

2) Es kann wohl gerade als feststehend angesehen werden, dass nicht zu grosse Dosen sicherer tödlichen Ausgang herbeiführen, als zu bedeutende Mengen, bei denen oft heftiges und schnell eintretendes Erbrechen eine so gründliche Entleerung der genossenen Substanzen herbeiführt, dass der Patient meistens gerettet wird. Einzelne hierher gehörige Fälle siehe Buchner's N. Rep. f. Pharm., Bd. XII, p. 97.

3) Einige Analysen, bei denen man die Vertheilung des Arsens auf die einzelnen Organe Vergifteter berücksichtigt findet, hat Ludwig in der deutschen Ausgabe von Tardieu-Roussin „Etude médico légale", p. 197 mitgetheilt.

4) Auch nach äusserlicher Applikation von Arsenverbindungen haben Vitry (Annal. d'hyg. pub. T. 36, p. 141) und Tardieu-Lorrain-Roussin (Etude médico légale) es in den verschiedensten Organen constatirt.

5) Hierüber vergl. Orfila und Tardieu's Gutachten im Praslin'schen Falle (Annal. d'hyg. publ. T. 38, p. 390).

Leichentheilen 10, selbst 22 Jahre nach dem Tode Arsen darzuthun war[1]). Gerade aber dieser letztere Umstand, so glücklich er auf der einen Seite ist, kann dennoch auf der anderen Seite für den Beweis stattgehabten Verbrechens nachtheilig ausgebeutet werden. Es darf nicht geläugnet werden, dass zufällige Anwesenheit von Arsen im Körper möglich, ohne dass sogleich an eine durch dasselbe geschehene Vergiftung gedacht werden könnte. Es ist allerdings zugestanden, dass in den lebenden Körpern gelangte Arsenmengen zum Theil sehr schnell wieder theilweise aus dem Körper entfernt werden, indessen gilt dies doch nur von verhältnissmässig kleinen Bruchtheilen des gesammten zugeführten Quantums. Bei Hunden, die einer beabsichtigten Vergiftung mit arseniger Säure nicht erlagen, konnte man noch 17 Tage[2]) nach der Einführung in den Körper Arsen im Harne nachweisen. Die später zu citirende Arbeit Kirchgässner's erwähnt eines Falles, in welchem bei chronischer Arsenvergiftung beim Menschen noch 6 Wochen, nachdem die Zufuhr des Arsens abgeschnitten war, dasselbe im Harne und noch weitere 2 Wochen in den Faeces nachweisbar blieb. Arsenhaltige Medicamente, selbst wenn sie Tage lang vor dem Tode genossen werden, könnten zunächst schon zu Irrthümern veranlassen[3]). Andererseits ist auch nicht zu läugnen, dass sich in den Nahrungsmitteln, die dem Menschen zu Gebote stehen, kleine Mengen von Arsen vorfinden können. Pflanzen, einem arsenhaltigen Boden entsprossen, werden von diesem Stoff in sich aufnehmen und es werden gerade diejenigen Theile, in denen der grösste Gehalt an Phosphaten vorhanden, d. h. die nahrhaftesten (vor Allem die Samen), als diejenigen bezeichnet werden müssen, in denen wir die grösste Menge aufgespeichert zu erwarten haben[4]). Auch arsenhaltiges Wasser könnte als Trinkwasser Benutzung gefunden haben und zwar nicht allein ein solches, welchem dieser Stoff durch die in die Erde sickernden Abfälle chemischer Laboratorien[5]) oder von Fabriketablissements zugeführt worden[6]). Wie viele Mineralwässer

---

[1]) Arch. f. Pharm. Bd. 75, p. 150, Zeitschr. f. Med., Chir. u. Geburtsh. N. F. Bd. 6, p. 524.

[2]) Buchner a. a. O. Vergl. auch Schaeffer — Chem. Ctrbl., Jahrg. 1858, p. 168.

[3]) Ganz besondere Aufmerksamkeit dürfte die Kakodylsäure in Anspruch nehmen, die besonders von Jochheim („Ueber chronische Hautkrankheiten und ihre Behandlung" — Darmstadt) in die Medicin eingeführt wurde. Jedenfalls muss dieses Präparat als ein solches bezeichnet werden, welches die gewöhnlichen giftigen Eigenschaften der gebräuchlicheren Arsenverbindungen nicht theilt, so dass z. B. täglich 4—5 Gran des Mittels eine Zeit lang ertragen werden. Dass sich indessen bei längerer Anwendung der Substanz üble Folgen heraustellen, geht aus Mitheilungen von Renz (Deutsches Arch. für klin. Med., Bd. I, Heft 2, p. 235) hervor. Vergl. übrigens auch Chomse: „De ratione qua se habeant oxydum atque acidum kakodylicum in organismo animalium disquisitiones". Diss. inaugural. Dorpati 1859 und Lebahn „Ueber die Wirkung der Kakodylsäure", Rostock 1868.

[4]) Vergl. Arch. f. Pharm. Bd. 67, p. 57 u. 196.

[5]) Einen solchen Fall führt z. B. Fresenius auf.

[6]) Vergl. Vierteljahrschr. f. ger. Med. Jahrg. 1864.

setzen allmählig einen ockerigen Niederschlag ab, in dem man nicht blos Spuren von Arsen findet? — Die von Wackenroder gemachte Analyse des Ockers aus dem Mineralwasser von Rehme möge ein Beispiel für viele liefern [1]). Endlich wäre an eine Beigabe von Arsen zum Viehfutter zu erinnern, die das Fleisch arsenhaltig macht [2]).

§. 351. Ganz besonders beachtenswerth ist der Umstand, dass ein Arsengehalt in vielen Erdschichten und dem diese durchdringenden Wasser vorhanden sein kann, für den Fall, dass eine Untersuchung schon bestatteter Leichen angeordnet wird. Es ist hier unumgänglich nöthig, wenn in solchem Falle Arsen gefunden wird, nachzuweisen, ob in der umgebenden Erde ebenfalls von dem Gifte vorhanden oder nicht. Da es denkbar wäre, dass in die unmittelbar unter dem Sarge oder dessen Ueberbleibseln gelegenen Erdschichten allmählig arsenhaltige Flüssigkeiten, welche der Leiche ihren Gehalt verdanken, eingedrungen wären, andererseits aber auch das Arsen, welches sich in den Ueberbleibseln der Leiche nachweisen liess, aus höheren Erdschichten entstammen könnte, aus denen es durch die eindringende Feuchtigkeit in die Tiefe geführt worden, so muss man, wie schon gesagt, auch oberhalb des Sarges eine Probe der Erde untersuchen und in zweifelhaften Fällen wird es sogar nothwendig sein, einige Fuss weit seitlich aus derselben Erdschicht, in die der Sarg ursprünglich eingebettet worden, besondere Proben zu entnehmen und der Untersuchung zu unterwerfen. Zu fragen ist auch, ob nicht in den Boden eindringendes Regenwasser Arsen herbeigeführt haben könnte. Sind Sodafabriken in der Nähe, die mit unreiner Schwefelsäure arbeiten, so kann durch diese ein Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Arsenchlorid bedingt werden (vergl. Sonnenschein im Arch. f. Pharm., B. 193, p. 245). Endlich ist wohl zu beachten, ob nicht der Sarg mit arsenhaltigem Ocker oder dergleichen angestrichen worden (vergl. den pag. 7 citirten Fall von Fresenius).

Es sei hier schliesslich bemerkt, dass aber auch der umgekehrte Fall nicht ausser Acht gelassen werden darf, dass nämlich ursprünglich in einer Leiche gewesenes Arsen aus dieser fortgeführt sei. Ein Ausgelaugtwerden mittelst durchsickernden Wassers wäre hier und da allenfalls denkbar. Weniger wahrscheinlich ist es, dass alles Arsen bei der Verwesung als Arsenwasserstoff entweichen könne. Nicht theilen kann ich die Ansicht Tardieu-Roussin's, dass sich in der Leiche arsensaures Ammoniak bilde, welches durch eindringendes Wasser fortgeführt werde. Viel eher wird Schwefelarsen entstehen können, welches in ammoniakalischen Flüssigkeiten leichtlöslich sein würde.

---

1) Vergl. Arch. f. Pharm. Bd. 78, p. 129. Ueber den Arsengehalt des Alexisbader Wassers siehe Arch. f. Pharm. Bd. 52, p. 268, über Wildunger ibid. p. 263, über Driburger und Liebensteiner ibid. Bd. 51, p. 145, über Pyrmonter ibid. Bd. 74, p. 19.

2) Vergl. Sonnenschein im Arch. f. Pharm. Bd. 3 (3 R.), p. 455.

§. 352. Hat der Chemiker die Gegenwart von Arsen in einer ihm übergebenen Substanz dargethan, dann wird die nächste Frage, deren Beantwortung man von ihm verlangt, die sein, ob das Gift in so grosser Menge vorhanden, dass dadurch schädliche Einflüsse ausgeübt werden konnten. Allerdings wird hierauf nur in den seltensten Fällen mit ja oder nein geantwortet werden können. Nicht selten wird man sich begnügen müssen, zu sagen, ob der Chemiker eine quantitative Bestimmung vornehmen kann, und falls dies möglich, die gefundene Menge angeben. Man wird in zweifelhaften Fällen die Menge von Arsen zu ermitteln suchen, welche durch gewisse Nahrungsmittel, Wasser etc. zugeführt werden konnten; damit hört die Function des Chemikers auf. Dem Arzt muss es dann vorbehalten bleiben, darüber zu urtheilen, ob Symptome nachweisbar, aus denen auf wirkliche Vergiftung geschlossen werden kann, und dem Richter bleibt es überlassen, zu untersuchen, ob das Gift absichtlich gereicht wurde oder zufällig in die fraglichen Gemenge gelangte.

§. 353. Ich möchte hier noch in Bezug auf die chronischen Arsenvergiftungen, namentlich solche, die durch den Aufenthalt in mit arsenhaltigen Farben decorirten Räumen bedingt sind, ein paar Worte einfliessen lassen. Es sind, wie schon oben bemerkt, namentlich die als Scheele'sches und Schweinfurter Grün bekannten grünen Farben als höchst schädlich zu erwähnen [1]). In der Mehrzahl der Fälle, wo diese Farben üble Folgen veranlasst haben, hat man es mit Tapeten oder Wänden zu thun, auf welche die Farbe als Wasserfarbe aufgetragen. Es ist unvermeidlich, dass nicht allmählig ein Theil derselben sich mechanisch ablöse. Der Staub eines mit Schweinfurter Grün decorirten Zimmers wird mehr oder minder viel von diesem Gifte enthalten. Will man darüber Gewissheit haben, so braucht man nur einige reine Teller aufzustellen und nach einigen Tagen oder Wochen den auf sie gefallenen Staub zu sammeln und zu untersuchen; man wird sehr oft Arsen nachweisen können. Da es sich unter den angedeuteten Umständen in den wenigsten Fällen sogleich um tödtliche Erkrankungen handelt, so wird man gewiss meistens durch Translocation des Patienten oder durch Entfernung des schädlichen Stoffes den indirekten Beweis liefern können, dass dieser die Ursache einer Erkrankung gewesen. Sind die Wände eines solchen Raumes auch zu gleicher Zeit feucht, so nimmt man oft einen unangenehmen knoblauchartigen Geruch wahr, als dessen Ursache man durch chemische Zersetzung entstandenes Arsenwasserstoffgas bezeichnet. Letzteres soll unter Einfluss der Feuchtigkeit, des Kalkes

[1]) Vergl. hierüber auch Oppenheim im „Neuen Jahrb. f. Pharm.“, Jahrg. 1860, p. 29, wo ein hierher gehöriger Fall chronischer Arsenvergiftung mitgetheilt wird; ferner „Untersuchungen über die Gefahren, welche durch die Anwendung des Schweinfurter Grüns etc. verursacht worden“ von Chevalier. Deutsch von Artus — Weimar 1860.

der Wand und der organischen Substanzen, mit deren Hülfe die Farbe fixirt worden (Leim, Gummi etc.), aus dem arsenigsauren Kupferoxyde entstehen. Den Nachweis, dass hier in der That Arsenwasserstoff die Ursache der Erkrankung sei, haben, nachdem schon mehrere von Kirchgässner[1]) beschriebene Fälle es wahrscheinlich gemacht, Fleck[2]) und Hamberg[3]) geführt. Selbst dort, wo auf einer Wand Scheele'sches Grün in Form von Oelfarbe aufgetragen, muss Entstehung von Arsenwasserstoff möglich sein[4]). Die mechanische Ablösung der Farbe ist hier nicht zu befürchten.

§. 354. Zur Abscheidung des Arsens aus Gemengen mit organischen Stoffen sind schon früher die Meth. I, XI und XII (§. 339) empfohlen, deren erstere beiden sich, wie aus dem bereits Gesagten hervorgeht, gegenseitig ergänzen. Ich habe dem dort für das Arsen im Allgemeinen Gesagten Nichts hinzuzufügen. Beide Methoden liefern uns dasselbe, mag es ursprünglich in einer Form vorgelegen haben wie sie wolle, als Arsensäure.

Hat man nach Meth. XI oder XII die organischen Substanzen zerstört, so ist natürlich bei genügender Vorsicht vollständige Oxydation derselben erreicht. Eine solche ist aber bei XI nur möglich, wenn man Ueberschuss von salpetersaurem Salz anwendet, und ein solcher Ueberschuss ist auch deshalb durchaus nöthig, weil sonst die organische Substanz reducirend auf die Arsenverbindung einwirken, Arsen durch Verflüchtigung verloren gehen könnte. Im Rückstande nach dem Verpuffen bleibt, wenn Kali- oder Natronsalpeter angewendet worden, ein Theil dieser Salze, wie gesagt, unzersetzt, ein anderer findet sich zu salpetrigsaurem Salz reducirt. Beide Klassen von Salzen müssen möglichst entfernt werden, bevor man das Arsen durch Schwefelwasserstoff fällen kann, weil letzterer bekanntlich durch sie wie durch Chlor und seine Sauerstoffverbindungen zersetzt, sein Wasserstoff zu Wasser oxydirt, sein Schwefel grösstentheils als solcher abgeschieden wird. Man bewerkstelligt die Abscheidung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure in den meisten Fällen mittelst überschüssiger Schwefelsäure. Man erhitzt mit derselben den in wenig Wasser gelösten Rückstand der Verpuffung so lange in einem Porzellanschälchen, bis keine Dämpfe von Salpetersäure mehr entweichen, dagegen ein Theil der Schwefelsäure sich zu verflüchtigen beginnt. Merkwürdigerweise geht hierbei nicht alle Salpetersäure (oder salpetrige Säure) fort. Ein kleiner Antheil hält sich in der Flüssigkeit, selbst wenn man grössere Mengen der Schwefelsäure abgedunstet hat. Es lässt sich dies leicht nachweisen, wenn man zu der nur wenig abgekühlten Flüssigkeit schnell Wasser zusetzt, wobei sich deutlich der Geruch der salpetrigen Säure, oft auch rothe Dämpfe von

---

1) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. Bd. 9 (N. F.), p. 96.
2) Zeitschr. f. Biologie, Bd. 8, p. 444.
3) Nord. Med. Archiv 1874. Bd. 6, No. 3.
4) Vergl. Jahresb. d. Pharm. 1874.

Untersalpetersäure zeigen [1]). Der hier bleibende Rückstand wird in mindestens 10 Volumen destillirten Wassers gelöst und kann nun, wie oben beschrieben, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden. Die dort angezeigten Gesichtspunkte sind, mit Ausschluss der auf organische Beimengungen bezüglichen, auch hier maassgebend. Wenn einzelne Chemiker die Befürchtung laut werden liessen, dass beim Erhitzen mit der conc. Schwefelsäure Arsen verflüchtigt werden könne, so hat Fresenius dargethan [2]), dass dieselbe ungerechtfertigt ist, so lange nicht Dämpfe von Schwefelsäure entweichen.

Ausser der Meth. I, XI und XII lässt sich für den Nachweis des Arsens noch die Meth. VII, namentlich in der von Liebig, Ludwig und Kaiser aufgestellten Form empfehlen. Schneider hat mit ihr in einigen Fällen noch Arsen constatiren können, wo die Meth. I den Dienst versagte. Das salzsaure Destillat kann, nachdem es genügend mit Wasser verdünnt worden, direkt mit Schwefelwasserstoff behandelt werden.

§. 355. Die Behandlung mit Schwefelwasserstoff liefert uns in allen Fällen einen blassgelben bis citronengelben Niederschlag, der Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel enthält und der auch (Meth. I) mehr oder minder verunreinigt sein kann mit schwefelhaltigen organischen Stoffen von unbekannter Zusammensetzung. Wäre Zinn oder Kadmium zugegen gewesen, so würden auch diese als gelbe Niederschläge gefällt sein. Namentlich unsicher machen der mitgefällte Schwefel und die ihn begleitenden organischen Stoffe das Urtheil, da sie oft mit einer Farbe präcipitirt werden, die der des Schwefelarsens täuschend ähnlich ist.

§. 356. Um den Zeitverlust zu vermeiden, welcher bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff dann unumgänglich, wenn man sicher sein will, dass nicht Spuren von Arsen sich der Beobachtung entziehen, haben Wöhler (a. a. O.) und später Fresenius und Babo (a. a. O.) empfohlen, vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren. Die genannten Autoren brachten zu diesem Zweck schweflige Säure in Vorschlag, die man am besten im Gaszustande [3]), oder, wo viel freie Säure in der Flüssigkeit zugegen ist und eine Vermehrung der in der Flüssigkeit vorhandenen Salze nicht schädlich werden kann, durch saures schwefligsaures Natron einführt.

---

1) Will man diesen Versuch machen, und so den Rest der Säuren, soweit es überhaupt möglich, entfernen, so muss man, um das Springen des Gefässes zu vermeiden, ein möglichst dünnes Schälchen aus ächtem Porzellan anwenden. Man setzt es vor dem Wasserzusatz, um keinen Verlust durch Verspritzen zu haben, in ein grösseres Becherglas.

2) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 6, p. 200.

3) Da gleichzeitige Gegenwart von Kohlensäure nicht schadet, so rathe ich, die schweflige Säure aus concentrirter reiner Schwefelsäure durch Erhitzung mit Holzkohlen darzustellen. Selbstverständlich muss das Gas durch Wasser gewaschen werden.

Jedenfalls ist es auch hier rathsam, schon vor der Einwirkung der schwefligen Säure alles freie Chlor und seine Oxyde, ebenso die Salpetersäure und salpetrige Säure möglichst zu entfernen und das Einleiten der Säure, wenn man sie im Gaszustande anwendet, so lange fortzusetzen, bis die Flüssigkeit gesättigt ist. Später muss allerdings vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs die schweflige Säure durch Erhitzen möglichst vollständig wieder ausgeschieden werden, weil sonst durch die gegenseitige Zersetzung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure eine grosse Menge des ersteren unwirksam gemacht und im Niederschlage viel Schwefel angehäuft wird. Da die arsenige Säure leicht und schnell durch Schwefelwasserstoff als dreifach Schwefelarsen präcipitirt wird, so kann man, nachdem die Flüssigkeit vollständig mit ersterem gesättigt ist, nach kurzer Zeit filtriren. Dieses Schwefelarsen hat eine mehr gesättigt, schön citronengelbe Farbe. Uebrigens ist, wenn man nur die gehörige Zeit anwenden kann, eine Behandlung mit schwefliger Säure in den wenigsten Fällen direkt zu verlangen. Empfehlenswerth dürfte sie dort sein, wo sich in der Flüssigkeit viel Eisenoxyd befindet (etwa aus Kirchhofserden herrührend oder als Antidot — Eisenoxydhydrat — angewendet). Bekanntlich zersetzt sich Eisenoxyd mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung zu Eisenoxydul, Wasser und Schwefel. Letzterer Process beansprucht in solchen Fällen oft sehr grosse Mengen von Schwefelwasserstoff und verunreinigt das endlich fallende Schwefelarsen mit sehr grossen Mengen freien Schwefels. Kochen mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure verwandelt das Eisenoxyd in Oxydul und es fällt somit die Quelle für den freien Schwefel fort.

§. 357. Wir wollen hier zunächst den Fall besonders ins Auge fassen, dass der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag von metallischen Verbindungen nur Schwefelarsen enthalte. Es sind hier folgende Aufgaben zu erfüllen:

1) Das Sulfuret soll wiederum zu einer löslichen Verbindung des Arsens umgewandelt werden,

2) der mitgefällte Schwefel und die begleitenden organischen Stoffe sollen möglichst unschädlich gemacht werden.

Beide Aufgaben lassen sich durch ein und dieselbe Operation ausführen, die im Wesentlichen auf eine Oxydation herauskommt, bei der als oxydirende Substanz Salpetersäure angewendet wird. Man hat, um den beabsichtigten Zweck zu erreichen, zwei verschiedene Wege eingeschlagen.

A. Oxydation durch Verpuffen. Der Niederschlag auf dem Filter wird genügend ausgewaschen. Der Rückstand, den man möglichst vollständig vom Filter abschabt oder besser in Aetzammoniak löst, wird mit etwas kohlensaurem Natron (etwa gleiche Theile) und etwa dem doppelten Gewichte an salpetersaurem Natron gemengt und dann getrocknet, das trockene Gemenge in einem Porzellantiegel, wie in Meth. XI (§. 339)

beschrieben, verpufft. Oder besser, man übergiesst den Niederschlag in einer Porzellanschale mit stärkster Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, benetzt aufs Neue mit Salpetersäure, verdampft wieder und wiederholt diese Operationen, bis ein hellgelb gefärbter Rückstand bleibt, den man mit Aetznatron neutralisirt, dann mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron mengt und verpufft[1]). In allen Fällen muss später durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Salpeter- und salpetrige Säure fortgeschafft werden (cfr. §. 354).

B. Oxydation auf nassem Wege. Vortheilhaft ist es, namentlich wenn nur sehr kleine Mengen des Niederschlages zur Verfügung stehen, oder wenn man auch noch auf andere Metalle untersuchen will, den nicht getrockneten Rückstand auf dem Filter mit Aetzammoniakflüssigkeit zu behandeln. Die Sulfurete des Arsens, ein Theil der organischen Stoffe und des freien Schwefels lösen sich in dieser Flüssigkeit[2]) (während die grösseren Mengen des Antimon-, Quecksilber- und Kupfersulfuretes, sowie das Zinn-, Gold-, Silber-, Blei- und Wismuthsulfuret, falls sie zugegen, ungelöst bleiben). Die braune Flüssigkeit wird mit reiner Schwefelsäure unter Umrühren neutralisirt, dann noch ein Ueberschuss letzterer Säure (etwa das Zweifache der bereits verbrauchten Säuremenge) zugesetzt und in einer Porzellanschale erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit unter Umrühren einige Ctgr. gepulverten salpetersauren Natrons zumischt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis Alles gelöst worden und bis eine Zeit lang Temperatur von mindestens 170° geherrscht hat, während die Flüssigkeit auch nach solchem Erhitzen farblos oder hellgelblich geblieben. Im Ganzen gelten auch hier dieselben Gesichtspunkte, die schon früher angedeutet worden sind, und soll auch hier namentlich möglichst wenig Salpetersäure in der Lösung bleiben[3]). Fresenius (a. a. O.) lässt die Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausführen. Die Salpetersäure muss in

---

[1]) Auch hier kann man, nachdem man mit Aetznatron neutralisirt hat (ohne weiter kohlensaures Natron zuzufügen), mit salpetersaurem Ammoniak verpuffen.

[2]) Man kann entweder direkt das Filter mit Aetzammoniakflüssigkeit füllen, die abgelaufene Flüssigkeit ein bis zwei Mal auf das Filter zurückgiessen, und endlich, nachdem wieder völlig abgelaufen, mit Wasser ein bis zwei Mal nachwaschen, oder (wenn es nicht darauf ankommt, dass ein Theil der unlöslichen Substanzen in der Flüssigkeit suspendirt bleibt) das vom Trichter genommene Filter in einer Porzellanschale ausbreiten und nun mit Ammoniakflüssigkeit abspülen. — Will man vermeiden, dass sich Spuren von Kupfer und anderen Metallen mit lösen, so ersetze man das Ammoniak durch Kalilösung (vergl. Wiggers in Canstatt's Jahresbericht f. Pharm., Jahrg. 1864, p. 165.

[3]) Vergl. Meyer in Anal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, p. 237. Bei der späteren Untersuchung, namentlich nach der Methode von Marsh, dürften allerdings kleine Mengen von Salpetersäure meistens nicht schaden, indessen ist es doch, besonders wenn nur geringe Mengen von Arsen zu erwarten sind, zu empfehlen, die Entfernung von Salpetersäure nicht zu unterlassen. Ich will in Bezug auf diesen Gegenstand auf eine Polemik, die zwischen Fresenius und Rieckher Statt gehabt, verweisen. Vergl. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 2, p. 389.

der That concentrirt sein, weil sonst der Schwefel leicht zu grösseren Massen zusammenschmilzt, die der Oxydation lange Zeit widerstehen.

Die auf die eine oder andere Weise vorbereitete Flüssigkeit kann direkt zu Versuchen im Marsh'schen Apparate, ebenso zur Ermittelung des Arsens nach dem Verfahren von Reinsch benutzt werden.

Ich glaube, dass diese Methoden dem Bedürfnisse vorläufig völlig genügen. Nur der Vollständigkeit wegen will ich hier noch bemerken, dass man auch vorgeschlagen, den Niederschlag von Schwefelarsen nach dem Lösen in Kalilauge durch Kochen mit überschüssigem Kupferoxyd zu arsensaurem Kali zu oxydiren. Die hier erhaltene Lösung kann übrigens, nachdem man das Schwefelkupfer abfiltrirt hat, direkt in den Marsh'schen Apparat gebracht werden.

§. 358. Um das Arsen weiter zu constatiren, bedient man sich folgender Methoden:

I. Ermittelung des Arsens nach der Methode von Marsh.

Ich gebe diese Methode nicht in der ursprünglichen Form, sondern so, wie dieselbe allmählig ausgebildet worden ist und mit den Cautelen, die man augenblicklich für dieselbe als unerlässlich erkannt hat.

Die Methode beabsichtigt, das Arsen in Substanz vorzuführen; sie beruht auf folgenden Principien:

1) In Flüssigkeiten, welche das Arsen als Arsensäure, arsenige Säure oder in Form der löslichen Salze dieser Säuren enthalten, wird durch Wasserstoff im statu nascendi das Oxyd des Arsens zu Arsen reducirt.

2) Wasserstoff und Arsen, wenn beide im statu nascendi auf einander wirken, verbinden sich zu gasförmigem oder festem Arsenwasserstoff; es entweicht ein beträchtlicher Theil als gasförmiger Arsenwasserstoff[1]).

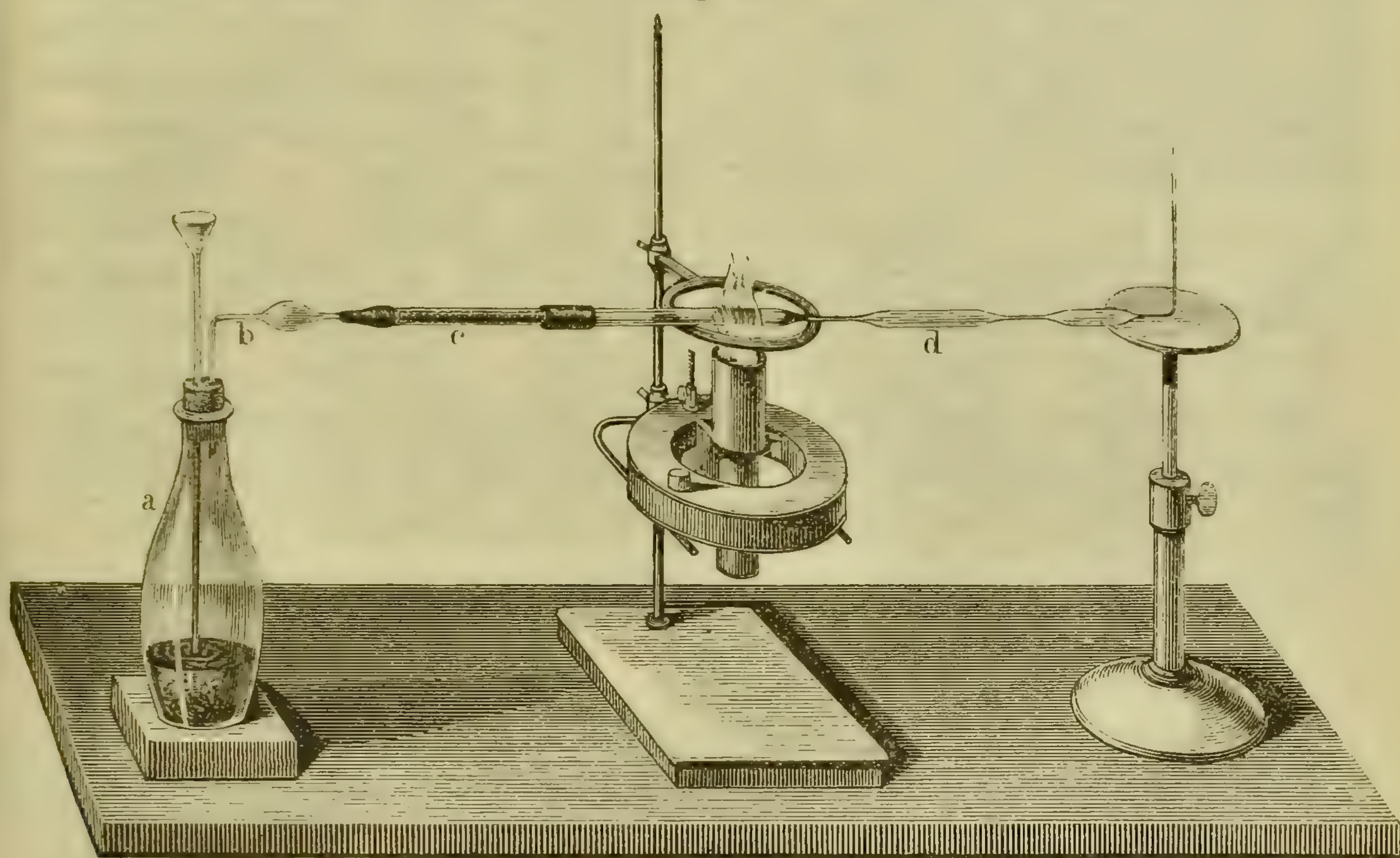
---

[1]) Man kann das Zink vor dem Zumischen der arsenhaltigen Flüssigkeit platiniren oder versilbern, d. h. mit einem schwachen Ueberzuge von metallischem Platin versehen und man wird dadurch eine sehr beschleunigte Gasentwicklung und, nach Bernstein, eine fast völlige Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff erreichen. (Das Zink wird mit verd. Säure übergossen, der einige Tropfen Platinchlorid- oder Silbernitratlösung zugesetzt sind. Nach Beginn stürmischer Gasentwickelung wird die Säure entfernt und das Zink mit Wasser abgewaschen). Leitet man das Gasgemenge, welches mit so vorbereitetem Zink im Marsh'schen Apparate entsteht, in eine Lösung von Silbernitrat (1:6), so wird Silber gefällt und das Arsen findet sich als arsenige Säure in der überstehenden Flüssigkeit, aus der es als Schwefelarsen gefällt, oder mit Chamaeleon titrirt werden kann. Es ist zu empfehlen, die Arsen haltende Lösung nach und nach in kleinen Portionen in den Apparat zu bringen und versilbertes Zink anzuwenden. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregeln, so erhält man lange nicht alles Arsen und die quant. Best. wird, wie ich früher und dann auch Draper bewiesen, ungenau. Niemals darf man, nachdem schon die Arsenwasserstoffentwickelung im Gange ist, noch Platinchlorid zusetzen. Bernstein „Ueber Arsenwasserstoffgas" Diss. Rostock 1870, hat gefunden, dass dann durch Fällung von Platinarsen bis 50% des vorhandenen Arsens verloren werden können.

3) Gasförmiger Arsenwasserstoff wird, wenn er durch eine (an einer Stelle) glühende Glasröhre geleitet wird, zersetzt, metallisches Arsen legt sich an die kälteren Theile des Rohres als spiegelnder glänzender Ueberzug. Ein Gemenge von Arsenwasserstoff und Wasserstoff an der Luft entzündet, verbrennt zu Wasser und Arsen, welches letztere erst, nachdem aller Wasserstoff oxydirt, zu arseniger Säure verbrannt wird. Wird letztere Oxydation durch Abkühlung, etwa durch eine in die Flamme gebrachte Porzellanplatte gehindert, so kann auch hier ein Beschlag von metallischem Arsen erzielt werden.

Folgendes sind die Einzelheiten des Versuches. Als Quelle des Wasserstoffs dient chemisch reines Zink (Roussin und Draper empfehlen Magnesium) und verdünnte Schwefelsäure (1:8). Man bringt dieselben in eine ziemlich geräumige Flasche (Fig. 8a), die höchstens zu einem Drittel

Fig. 8.



davon angefüllt wird und die mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen ist. Durch letzteren geht ein Trichterrohr zum Nachgiessen der Säure und der zu untersuchenden Flüssigkeit, sowie ein zweites, knieförmig gebogenes Rohr b, welches man passend entweder unterhalb der knieförmigen Biegung oder hinter derselben ein- bis zweimal kugelförmig erweitert. Das andere Ende des knieförmigen Rohres ist luftdicht in einem Chlorcalciumröhrchen c befestigt, welches den Zweck hat, das entwickelte Gasgemenge zu entwässern. Man kann als solches entweder ein U förmig gebogenes Rohr nehmen oder die gewöhnlich in der organischen Analyse gebräuchlichen Chlorcalciumröhren, hat auch wohl besonders zu diesem Zweck construirte Apparate, bei denen die U-Röhre auf der einen Seite verjüngt, der verjüngte Theil knieförmig gebogen und in ein bis zwei

Kugeln ausgeblasen ist. Mit conc. Schwefelsäure darf man das Gas nicht entwässern, weil es durch sie zersetzt wird. Otto liess das Chlorcalciumrohr nur in der hinteren Hälfte mit Chlorcalcium, in der vorderen Hälfte mit Aetzkali in Stücken füllen. Er beabsichtigte, durch das Kali die mit fortgerissene Schwefelsäure zu neutralisiren, die sonst, auf das Chlorcalcium einwirkend, Salzsäure liefern würde und zum Entstehen von Chlorarsen Veranlassung bieten könnte. Ich möchte dieser Maassregel noch aus einem anderen Grunde das Wort reden, um nämlich entstandenen Schwefelwasserstoff zu binden[1]), und zwar wünsche ich diesen Stoff schon deshalb fernzuhalten, weil er die so sehr genaue Probe mit schwefelsaurem Silberoxyd, von der weiter unten die Rede sein soll, trügerisch macht. Leider ist aber nur dort diese Anwendung von Aetzkali zulässig, wo man sicher ist, dass kein Antimon vorhanden (vergl. Antimon) oder wo man Arsenwasserstoff allein constatiren will. Antimonwasserstoff wird durch festes Kali völlig zerlegt, Arsenwasserstoff bleibt auch bei Gegenwart des Antimonhydrüres von Kali unzersetzt. — An der anderen Seite des Chlorcalciumrohres befestigt man ein etwa $^1/_2$ — $^3/_4$ Meter langes Glasrohr d aus bleifreiem, möglichst schwer schmelzbarem Glase, 5—7 Millimeter im Lichten und $1^1/_2$ Millimeter dick im Glase (Fig. 9). Dieses Rohr ist dazu bestimmt, das Gasgemisch so weit zu erhitzen, dass der Arsenwasserstoff zersetzt wird. Es muss genügend unterstützt werden, damit es sich beim Erhitzen nicht biegt. An seinem äussersten Ende wird es in eine feine Spitze ausgezogen. Otto lässt das Rohr unmittelbar hinter der Stelle, die er erhitzen will, also dort, wo sich das reducirte Arsen anlagern soll, vorher verengen (Fig. 10),

Fig. 9.

Fig. 10.



und Draper an der verengten Stelle ein Bündel von 10—12 Platindrähten einschieben. Das Erhitzen geschieht mit einer Argand'schen Weingeistlampe, oder, wo man Leuchtgas zur Verfügung hat, mittelst des Bunsen'schen Brenners. Die Röhre muss an der erhitzten Stelle deutlich rothglühend sein. Die Zusammenstellung des ganzen Apparates ist aus Fig. 8 ersichtlich. Die weitere Ausführung des Versuches bietet keine Schwierigkeiten. Man hat sich, wie schon früher gesagt, zu überzeugen, dass Zink und Schwefelsäure rein sind, was dadurch geschieht, dass man mindestens eine halbe Stunde lang Wasserstoff entwickelt und durch die erhitzte Röhre leitet und erst dann in die Flasche die auf

---

1) Wie Kolbe nachgewiesen hat, wird, wenn bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink eine Temperatur über 30° C. eintritt, ein Theil der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reducirt. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 119, p. 174.)

Arsen zu untersuchende Substanz bringt, wenn man nach Verlauf dieser Zeit in der Röhre keinen dunklen Anflug von Arsen findet. Dass die Röhre erst dann erhitzt werden darf, wenn man sicher sein kann, dass durch das entstandene Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben, brauche ich wohl kaum zu sagen. Die Gemische von Wasserstoff und atmosphärischer Luft, welche zuerst aus dem Apparate treten, kann man benutzen, um mittelst schwefelsauren Silberoxydes auf Abwesenheit oder Anwesenheit von Arsen zu prüfen (vergl. weiter unten).

Je nach der grösseren oder geringeren Menge vorhandenen Arsens wird schneller oder langsamer der Anflug von Arsen entstehen. Erst wenn man nach stundenlangem Durchleiten von Gas durch die glühende Röhre keinen Anflug erhalten hat, darf man sicher sein, dass kein Arsen anwesend. Um bei längerem Durchleiten über einen gleichmässigen Gasstrom verfügen zu können, räth Verrykens — und ich stimme ihm bei — in die Entwickelungsflasche ein drittes Glasrohr einzusetzen, durch das man nöthigenfalls aus einem Gasometer reines Wasserstoffgas eintreten lassen kann.

In den meisten Fällen, wo man in der That mit einer Arsenvergiftung zu thun hat, wird es eines so lange fortgesetzten Durchleitens allerdings nicht bedürfen. Man darf aber nicht unterlassen, zu einzelnen Controleversuchen auf mehreren verschiedenen Stellen des Glasrohres einen Arsenbeschlag hervorzubringen. Um dies zu ermöglichen, muss das Rohr die vorher angegebene Länge haben. Auch kann man versuchen, durch Entzünden des nicht vorher (im Rohre) erwärmt gewesenen Gases und Einbringen einer kalten Porzellanplatte in die Flamme einen Arsenbeschlag zu erzeugen.

Man bedient sich zu letzterem Zweck passend einer Platte von unglasirtem Porzellan (Bisquit), wo diese fehlt, kann man auch die innere Fläche einer Porzellanschale, eines Tiegeldeckels etc. benutzen [1]). Das Hervorrufen solcher Arsenspiegel erfordert einige Uebung, namentlich wo geringe Mengen von Arsen vorhanden sind (bei sehr kleinen Quantitäten bleibt die Reaction aus, ohne dass man daraus bestimmt auf Abwesenheit von Arsen schliessen dürfte). Das Gas darf nicht aus zu enger Oeffnung und in zu starkem Strome austreten. Die Platte wird etwa in die Mitte der Flamme gebracht. Ein und dieselbe Stelle der Platte darf in der Flamme nicht zu lange Zeit bleiben, da sonst die Temperatur so weit steigen kann, dass sich das abgelagerte Arsen wieder verflüchtigt. Vor allen Dingen, wenn der Versuch nicht ganz roh angestellt wird, ist auch hier ein Trocknen des zu entzündenden Gases über Chlorcalcium unerlässlich. Rathsam ist es, wenn sich auf diese Weise Arsenflecken erzielen lassen, von denselben auf verschiedenen Platten Proben hervorzubringen, damit man für spätere Identitätsreactionen genügend Material hat und

---

[1]) Unächtes Porzellan ist nicht statthaft.

auch einige derselben übrig behält, die man als Corpus delicti der Behörde abliefert.

Die hier beschriebene Nachweisung genügt nicht zum Beweise, dass in der That Arsen vorhanden sei. Auch Antimon würde unter ähnlichen Umständen als schwarzer Beschlag abgeschieden werden. Wir werden bald näher auf die Frage eingehen, wie weiter bewiesen werden könne, dass der Beschlag in der That Arsen sei (§. 359).

Zuvörderst muss noch einiger Vorsichtsmassregeln gedacht werden, die für diese Nachweisungsmethode beachtenswerth sind.

Es muss entschieden davor gewarnt werden, falls einmal wegen Mangel an Säure die Wasserstoffentwickelung schwächer werden sollte, concentrirte Schwefelsäure in den Apparat zu bringen, von Anfang an muss eine verdünnte und bereits völlig erkaltete Schwefelsäure (1 : 8) benutzt und auch später Säure von derselben Stärke nachgegossen werden. Nimmt die Flüssigkeit allmählig einen grösseren Raum der Flasche ein, so muss der Inhalt in passenden Zwischenräumen, namentlich vor Zusatz der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit, theilweise entleert werden. Gegenwart von Verbindungen einzelner Metalle (Quecksilber) verhindert die Entwickelung von Arsenwasserstoff. Andere Metalle (Wismuth) müssen wenigstens durch den Wasserstoff aus ihren hier vorhandenen Verbindungen reducirt werden, bevor Arsenwasserstoff entsteht. Schon vorher habe ich ferner erwähnt, dass wo möglich in der Flüssigkeit keine Salpetersäure, keine salpetrige Säure vorhanden sein darf, und dass Anwesenheit von Chlor und seinen Oxyden ebenso wie die der Salzsäure und der Chloride[1]) vermieden werden muss. Auch die schweflige Säure, Sulfurete, Schwefelwasserstoff und endlich besonders einzelne organische Stoffe können von grossem Nachtheil sein. Allerdings hat aber auch Blondlot bewiesen, dass einzelne der letzteren, z. B. Zucker, der Bildung von festem Arsenwasserstoff entgegenwirken. Blondlot räth, falls kleine Mengen von Salpetersäure zugegen wären, ihren Einfluss durch Zusatz von ein paar Tropfen einer Candiszuckerlösung zu paralysiren.

Hat man eine arsenhaltige Flüssigkeit, so erkennt man das oft schon beim Eintragen derselben in die Entwickelungsflasche, da dann meist ein sehr heftiges Aufschäumen eintritt, welches bis zum Uebersteigen der Flüssigkeit kommen kann. Wenn man, um das Aufschäumen zu hindern,

---

[1]) Will man die Flüssigkeit nach dem Zerstören mit chlorsaurem Kali und Salzsäure direkt, ohne sie der Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu unterwerfen, im Marsh'schen Apparate prüfen, so möchte ich dringend empfehlen, vorher durch Eindampfen mit Schwefelsäure alle Chlorverbindungen zu zersetzen. Letzteres Eindampfen muss dann ebenfalls so lange fortgesetzt werden, bis die Temperatur auf 170^0 gestiegen und man wird auch hier, um die letzte Quantität organischer Substanz zu zerstören, von Zeit zu Zeit etwas gepulverten Salpeter zusetzen müssen. — Ueber die Möglichkeit, dass bei Gegenwart von Salzsäure Zinkchlorid verflüchtigt werde und die daraus entspringenden Nachtheile siehe Wackenroder im Arch. f. Pharm., Bd. 70, p. 14.

nur einige Tropfen Alkohol in die Flüssigkeit zu giessen braucht, so will ich doch ein solches Verfahren nicht empfohlen haben. Sehr gute Dienste leistet auch der von Röllig [1]) vorgeschlagene Gasentwickelungsapparat (Fig. 14 u. 15) [2]), bei dem man aber die Trockenflasche h durch ein Chlorcalciumrohr und die Reductionsröhre k durch die in Fig. 10 abgebildete Röhre ersetzt; das äusserste Ende der letzteren kann mit einer Platinspitze versehen sein (etwa der Spitze eines Löthrohres). (Vergl. auch unter Artikel Phosphor.) Selbstverständlich ist hier in die Flasche a Zink und Schwefelsäure und die zu untersuchende Flüssigkeit zu bringen.

Die Platinspitze ist allerdings zunächst für die Ermittelung des Phosphors (vergl. dort) berechnet, ist indessen auch hier empfehlenswerth, da das Arsenwasserstoffgas mit blauweisser Flamme brennt, eine Reaction, die aber für gewöhnlich nur so lange dauert, als nicht an der Austrittsöffnung des Glases die Temperatur so hoch gestiegen, dass Natron verflüchtigt wird. Meistens wird dieser Moment, der sich durch Auftreten der gelben Natronfärbung in der Flamme kennzeichnet, schon nach wenigen Secunden eingetreten sein, wenn das Gas nicht aus einer Platinspitze tritt. Auf die charakteristische Färbung der Arsenwasserstoffflamme wurde bereits 1830 von Wackenroder aufmerksam gemacht.

Die Grenze der Empfindlichkeit der Reaction im Marsh'schen Apparate hat Otto untersuchen lassen. Flüssigkeiten, die nur $^1/_{100}$ Milligramm arseniger Säure im CC. enthielten, lieferten bei Anwendung von 80 bis 100 CC. noch einen vollkommen deutlichen Beschlag. Zwenger (a. a. O.) giebt die Grenze der Wahrnehmbarkeit bei 0,1 Milligramm an [3]). Es fand sich, dass die Menge der Flüssigkeit, die auf einmal in den Apparat kommt, wesentlich auf die Reichlichkeit der Entwickelung von Arsenwasserstoff Einfluss ausübt (Otto). Durchaus muss die Flüssigkeit, in der Arsen gesucht werden soll, in kleinen Mengen ganz allmählig in den Marsh'schen Apparat gelangen [4]). (Siehe Anm. zu §. 358, I, 2.)

Leitet man ein im Marsh'schen Apparate erhaltenes Wasserstoffgas in eine Lösung von Goldchlorid, so wird letzteres Salz reducirt, falls Arsenwassertoff zugegen. Die Reduction erfolgt indessen nur langsam und etwas Arsenwasserstoff entweicht, wenigstens nach meiner Erfahrung, unzersetzt.

Sehr geringe Spuren von Arsen können noch zum Nachweise gelangen, wenn man das aus dem Marsh'schen Apparate tretende Gas gegen ein mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd benetztes Stück schwedischen Filtrirpapieres treten lässt, oder wenn man dasselbe in eine Lösung von

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 2, p. 34.

[2]) Eine andere Form siehe bei Mitscherlich — dessen „Lehrbuch der Chemie" und Arch. f. Pharm., Bd. 35, p. 121, ferner Mohr in der Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 5, p. 298.

[3]) Andere, hiervon ziemlich differirende Angaben macht z. B. Frank in der Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 5, p. 201.

[4]) Vergl. Otto „Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie". 3. Aufl. Braunschweig — Vieweg — 1860 und Ausmittelung der Gifte.

schwefelsaurem Silberoxyd[1]) leitet. Es entsteht in ersterem Falle ein brauner Flecken von reducirtem Silber, in letzterem scheidet sich aus der Flüssigkeit ebenfalls metallisches Silber als schwarzbrauner amorpher Niederschlag ab, während in der Flüssigkeit sich das, zu arseniger Säure oxydirte Arsen vorfindet. Filtrirt man das Silber ab und bringt zum Filtrate Ammoniak bis zur neutralen Reaction, so fällt gelbes arsenigsaures Silber. Fällt man statt dessen den Ueberschuss vorhandenen Silbersalzes durch Chlorwasserstoffsäure, so behält man, nachdem man dieses Chlorsilber ebenfalls abfiltrirt hat, die arsenige Säure im Filtrate, die man nun mit Schwefelwasserstoff darthun kann. (Siehe Anm. zu §. 358, I, 2.) Ich glaube, dass wenn bei Anstellung dieses Versuches keine Veränderung des Silbersalzes erfolgt, überhaupt nicht erwartet werden darf, dass Arsen aufzufinden ist, und ich unterlasse deshalb bei einer Untersuchung auf Arsen niemals das Wasserstoffgasgemenge (namentlich so lange es noch mit atmosphärischer Luft gemengt ist und doch nicht anderweitig ausgenutzt werden kann) auf ein mit Silberlösung befeuchtetes Stück (schwedisches) Filtrirpapier strömen zu lassen. Dagegen ist zu bemerken, dass, wenn auch diese Methode sehr geeignet erscheint, den negativen Beweis zu führen, dass kein Arsen vorhanden, dort, wo Bräunung eintritt, diese nicht ohne Weiteres genügt, als positiver Beweis für die Anwesenheit des Metalles zu dienen. Hat man nicht dafür gesorgt, dass Schwefelwasserstoff vollkommen ausgeschlossen, so wird auch dieser eine Bräunung von Schwefelsilber veranlassen, ebenso könnten, bei nicht genügender Zerstörung von organischen Stoffen, Kohlenwasserstoffe u. dergl. sie herbeiführen. Wichtiger ist, dass auch Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff ähnliche Färbungen hervorbringen und wenn bei richtigem Verfahren auch ersterer nicht vorhanden sein kann, so ist doch Anwesenheit des letzteren nicht zu vermeiden, sobald nur überhaupt Antimon zugegen war (und das Hydrür desselben nicht vorher durch Kali fortgenommen worden).

Auch in Lösungen von Quecksilbersilberchlorid bewirkt Arsenwasserstoff einen Niederschlag.

An die Methode von Marsh schliesst sich eine von Husson proponirte Modification, bei welcher das Arsenwasserstoffgemenge über ein Körnchen erwärmten Jods geleitet wird. Es entsteht ein krystallinischer Anflug von Jodarsen. Antimonwasserstoff verhält sich dabei dem Hydrür des Arsens analog[2]).

Neben der Methode von Marsh und den mitgetheilten Erweiterungen derselben werden noch folgende für die Ermittelung von Arsen aufgestellte Methoden hie und da benutzt.

---

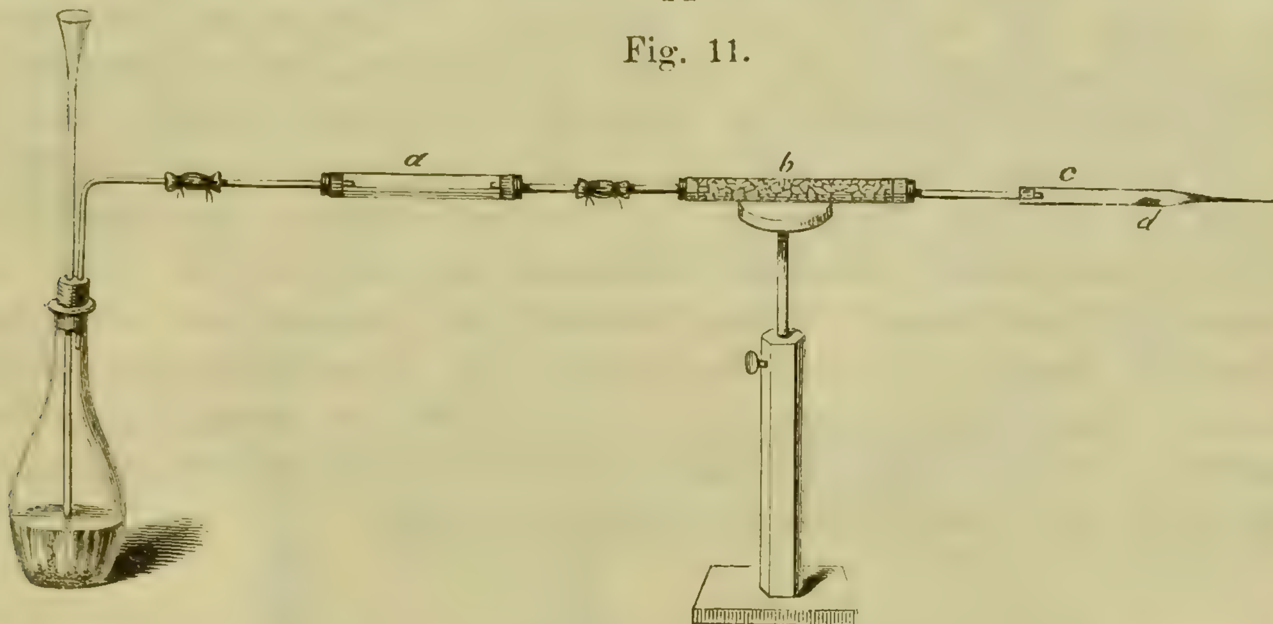
[1]) Man kann auch salpetersaures Silberoxyd zu diesem Zwecke anwenden, doch scheint nach meinen Erfahrungen das schwefelsaure Salz den Vorzug zu verdienen.

[2]) Compt. rend. T. 67, p. 56.

II. Verfahren von Berzelius mit den von Duflos und Hirsch eingeführten Modificationen.

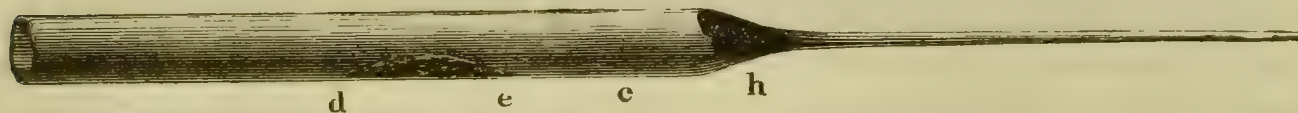
Das (unreine) Schwefelarsen wird in Ammoniakgeist gelöst, die Lösung fast verdunstet, der noch feuchte Rückstand mit entwässertem kohlensaurem Natron gemengt (etwa die doppelte Gewichtsmenge), die Mischung zu kleinen Cylindern geformt, die man bei niederer Temperatur möglichst vollkommen austrocknet. Die Cylinder werden später in die Reductionsröhre c des beistehend abgebildeten Apparates (Fig. 11) gebracht und dort

Fig. 11.



der Einwirkung eines Wasserstoffstromes[1]) ausgesetzt. Nachdem man vorher durch vorsichtiges Erwärmen alle Feuchtigkeit aus der Reductionsröhre entfernt hat, erhitzt man später mit einer Argand'schen Lampe und erhält an den kälteren Stellen einen Beschlag von Arsen. (Vergl. Fig. 12. — d—e Stelle, an der der Cylinder erhitzt wird, c—h Beschlag.) Eine

Fig. 12.



Erklärung dieses Vorganges ist von H. Rose gegeben[2]). Auch hiebei wird Arsen in Substanz als Anflug erhalten. Die Methode muss im Vergleich

---

[1]) Um sicher zu sein, dass der Wasserstoff rein sei, soll derselbe nach Duflos und Hirsch durch ein Rohr a geleitet werden, in dem sich mit Sublimatlösung getränkte Baumwolle (besser, wie ich glaubte, statt letzterer Bimsteinstücke und statt ersterer Lösung eine Solution von schwefelsaurem Silberoxyd) befindet. Selbstverständlich muss das Gas durch späteres Durchleiten durch ein Chlorcalciumröhrchen b wieder getrocknet werden. In die zweite Hälfte des letzteren kann man festes Aetzkali bringen. Die Reductionsröhre c fertigt man aus einem Stück einer Verbrennungsröhre, wie dieselben bei der organischen Elementaranalyse gebraucht werden. Selbstverständlich könnte man zur Entwickelung von Wasserstoff auch eine Modification des in Fig. 14 und 15 abgebildeten Röllig'schen Apparates vorräthig halten oder dasselbe einem Gasometer entnehmen.

[2]) Poggendorff Annal. Bd. 90, p. 565.

mit der vorigen einfacher erscheinen, ist indessen noch weniger als diese frei von Fehlerquellen. Einmal verflüchtigt sich stets ein Theil des Arsens mit dem Wasserstoffgase, dann aber giebt das Gemenge beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, wie H. Rose (a. a. O.) nachgewiesen, nicht alles Arsen ab und endlich würde sich auch hier Antimon dem Arsen gleich verhalten. Ein Vortheil dieser Methode bestände allenfalls darin, dass man für die Wasserstoffentwickelung nicht mit so grosser Aengstlichkeit arsenfreie Materialien zu schaffen braucht, weil man Mittel hat, das Gas, bevor es einwirkt, völlig von Arsen zu befreien. Duflos und Hirsch (a. a. O.) haben den Verlust, der aus der nicht eintretenden Verflüchtigung desjenigen Antheiles vom Arsen entsteht, welcher als Schwefelarsen-Schwefelnatrium in der Mischung vorhanden ist, dadurch zu umgehen gesucht, dass sie das Schwefelarsen vorher mit concentrirter Salpetersäure zu Arsensäure oxydirten, diese mit Kali (oder Natron) neutralisirten, den Rückstand mit dem Sechsfachen verkohlten Weinsteins mengten und mit Hülfe von Wasser aus dem Gemisch Cylinder formten, die, nachdem sie völlig ausgetrocknet waren, wie oben beschrieben, im Wasserstoffstrome erhitzt wurden. Den Vorwurf, dass auch hier ein Theil des Arsens durch Verflüchtigung verloren geht und dass eine Verwechselung mit Antimon möglich, theilt auch diese Modification mit der vorigen.

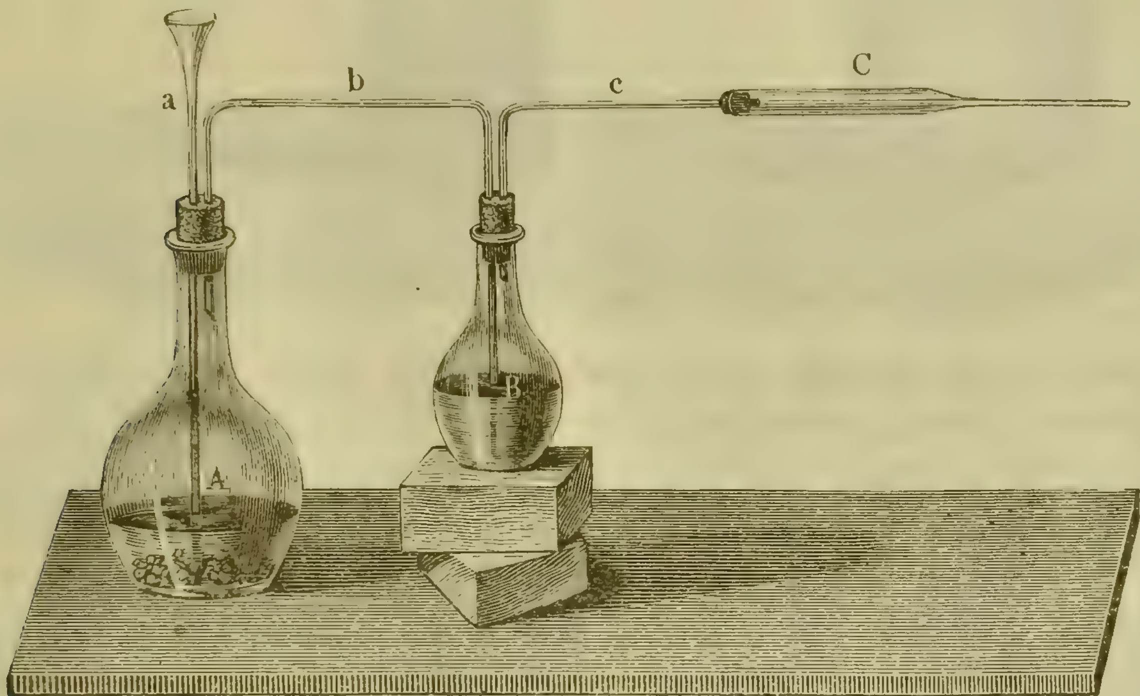
III. Verfahren von Fresenius und Babo[1]).

Dasselbe sucht das Arsen aus dem Schwefelarsen abzuscheiden und zwar durch Erhitzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Cyankalium, bei Abschluss von atmosphärischer Luft. Letzterer wird erreicht durch einen Strom trockenen Kohlensäuregases, den man aus Marmor mit Hülfe von Salzsäure entwickelt und über Chlorcalcium oder durch Schwefelsäure trocknet, dann durch die Reductionsröhre leitet. Zu dem Versuche empfehlen die genannten Autoren beistehenden Apparat (Fig. 13). Das vollkommen getrocknete (reine) Schwefelarsen, so wie es durch Schwefelwasserstoff aus der von organischen Verunreinigungen etc. befreieten Lösung präcipitirt ist, wird mit 12 Theilen eines Gemenges von 3 Theilen entwässerten kohlensauren Natrons und 1 Theil Cyankalium gemischt und in den Apparat C gebracht. Man schüttet das Gemenge auf einen rinnenförmigen Streifen Kartenpapier, derselbe wird dann in die Reductionsröhre geschoben, dann die Röhre um 180° um ihre Achse gedreht und das Papier mit einer Pincette entfernt. Auch hier muss man, bevor man zur Reduction schreitet, durch vorsichtiges Erhitzen mit einer Weingeistlampe das Gemenge und die Reductionsröhre möglichst vollständig von Feuchtigkeit befreien. Das spätere Erhitzen geschieht wiederum mit einer Argand'schen Weingeistlampe oder der Bunsen'schen Gasflamme. Das Arsen scheidet sich an den kälteren Theilen des Apparates im regulini-

[1]) A. a. O. Vergl. auch Fresenius „Anleitung zur qual. chem. Anal.".

schen Zustande ab, aber es ist die Verflüchtigung eines kleinen Antheiles Arsen unvermeidlich. Man erkennt letztere an dem Knoblauchgeruche, den das aus der Reductionsröhre tretende Gas zeigt. Ferner soll sich nach Rose ein Theil des Arsens als Schwefelarsen-Schwefelnatrium der Reduction entziehen, und bei Vorhandensein freien Schwefels im Schwefelwasserstoffniederschlage soll gar kein Arsen sich verflüchtigen [1]). Aus diesem Grunde ist es rathsam, das Schwefelarsen vorher nach §. 357. A. zu oxydiren. Fresenius hat auf diese Weise noch 0,0002 Gramm arseniger Säure nachweisen können. Zwenger a. a. O. nur 0,005 Gramm, Otto 0,001 Grm. nicht mehr. Im Ganzen erfordert die Ausführung des Versuches etwas mehr Uebung als die des Versuches nach Marsh. Der grösste Vortheil der Methode ist in dem Umstande zu suchen, dass Antimonverbindungen unter diesen Bedingungen keinen Beschlag von Antimon geben (ebensowenig ist Gegenwart von Zinn störend. Rose a. a. O.) Auch das kann als Vorzug der Methode

Fig. 13.



A Apparat zum Entwickeln der Kohlensäure. B zum Trocknen des Gases mit concentrirter Schwefelsäure. C Reductionsröhre.

gelten, dass nicht allein die Sulfurete, sondern auch die Oxyde des Arsens, seine Salze etc. (erstere mit den oben erwähnten Beschränkungen) direkt nach ihr verarbeitet werden können. Ueber eine etwaige Verwechselung des hier erhaltenen Arsenspiegels mit einem Anfluge von Schwefelquecksilber ist zu vergleichen Fresenius, Zeitschr. für anal. Chemie, Jahrg. 3, p. 143. Statt des in Fig. 13 abgebildeten Apparates ist auch der umstehend dargestellte Apparat von Röllig zu diesen und manchen ähnlichen Versuchen empfehlenswerth. Vergl. Fig. 14 u. 15. a Woulf'sche Flasche mit groben Stücken Marmor zu etwa $^1/_3$ — $^1/_2$ gefüllt. b Kochkolben, durch den Korken c auf a befestigt und mit dieser durch die

---

1) A. a. O.

Röhre d communicirend. Durch die ebenfalls in den Korken befestigte, nach oben zu etwas umgebogene Röhre e ist bei c (vergl. Fig. 15) der

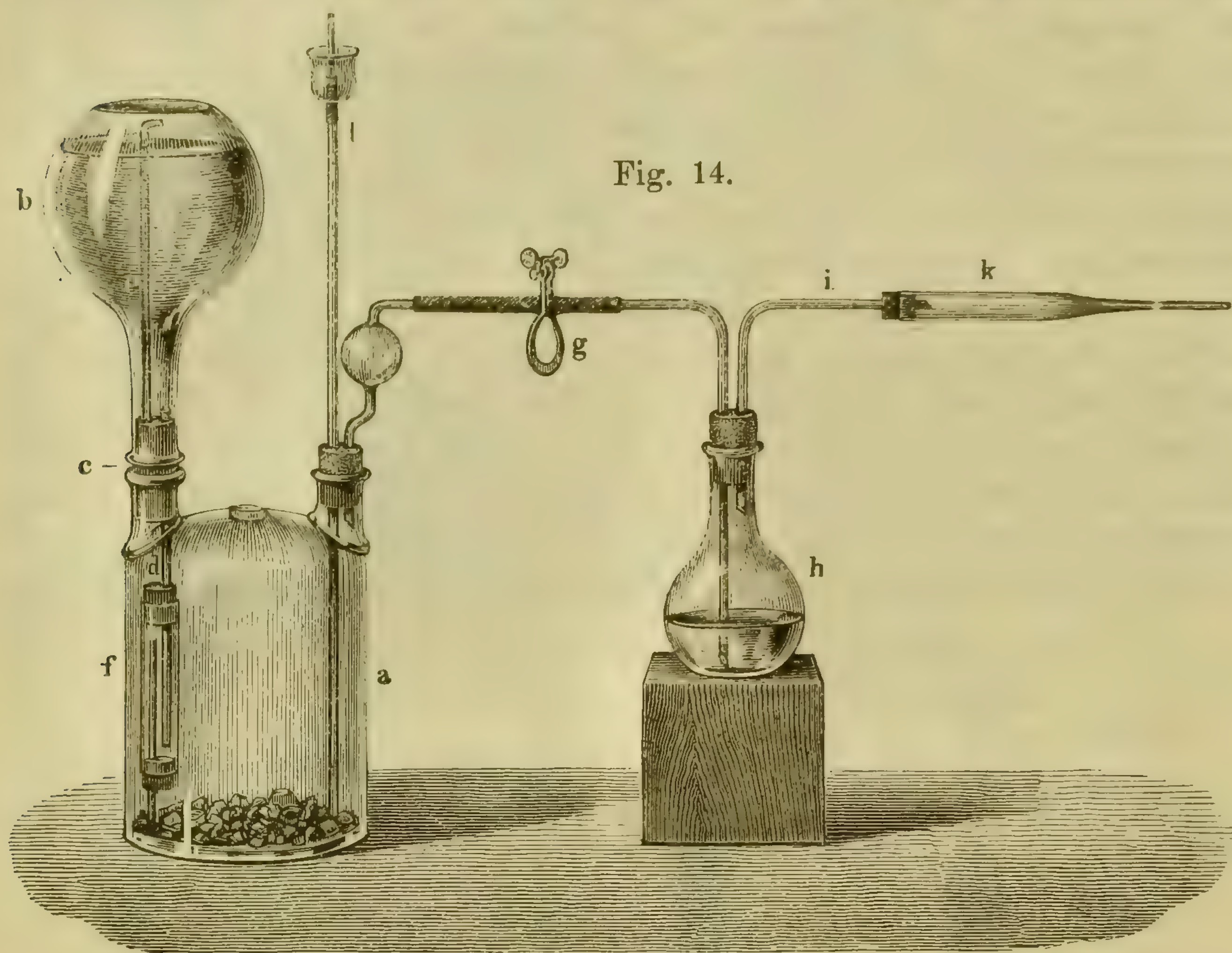


Fig. 14.

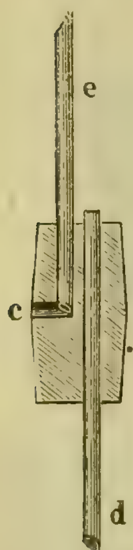


Fig. 15.

Luft Austritt aus b gestattet. Die Röhre d ist mit der Absperrung f versehen; sie muss bis dicht auf den Boden von a reichen. Die Säure wird durch die für gewöhnlich verschlossene Trichterröhre l eingebracht. Der Verschluss derselben kann durch einen mit einer Kautschukröhre versehenen, etwas conisch verjüngten massiven Glasstab bewirkt werden. Durch den Quetschhahn g wird der Gasstrom regulirt[1]).

Ueber einige, auf ähnlichen Principien beruhende Erkennungsmethoden des Arsens, die aber nur dort Bedeutung haben, wo man grössere Mengen von Material zur Verfügung hat, siehe weiter unten.

IV. Methode von Zwenger[2])

schliesst sich an die früher besprochene Abscheidungsmethode von Schneider und Fife an. Das dort erhaltene Destillat wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das entstehende Schwefelarsen abfiltrirt, ausgewaschen, mit con-

[1]) Vergl. auch Fresenius „Anleit. zur qual. Analyse". Aufl. 12, p. 180.

[2]) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1862, p. 38. Auch in der Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. I, p. 394.

centrirter Salpetersäure übergossen, die Mischung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit salpetersaurem Natron gemengt, das Gemenge zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Magnesiamixtur[1]) und Aetzammoniak arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Letzterer Niederschlag soll mit einem Gemische von 1 Theil Ammoniakflüssigkeit und 3 Theilen Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet[2]), mit etwas trockener Kohle und kohlensaurem Natron[3]), ferner mit dem 10fachen Gewichte trockenen oxalsauren Natrons gemengt werden. Das ganze Gemisch soll in eine unten zugeschmolzene 3 Mm. Durchmesser haltende Glasröhre eingetragen werden, in die man vorher 20 Theile getrocknetes oxalsaures Natron gebracht hatte, und die man später nach Oben zu in eine enge Spitze auszieht. Nachdem die Röhrenwände hinreichend gereinigt worden, wird von unten anfangend allmählig bis zu der durch Kohle gefärbten arsenhaltigen Schicht erhitzt. Wenn man bis zu dieser vorgedrungen und sicher sein kann, dass die atmosphärische Luft durch Kohlenoxyd und Kohlensäure deplacirt worden, wird die obere Oeffnung der Röhre zugeschmolzen und nun die arsenführende Schicht selbst erhitzt. Arsen lagert sich oberhalb derselben als compacter schmaler Ring ab. Man begreift, dass diese Methode die Nachtheile zu beseitigen strebt, die der Berzelius-Duflos-Hirsch'schen und der Fresenius-Babo'schen Methode anhaften, dass namentlich auch eine Verwechslung mit Antimon unmöglich wird. Jedenfalls hat aber diese Methode wiederum auf der anderen Seite einen Nachtheil, welcher darin besteht, dass die arsensaure Ammoniak-Magnesia nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Zwenger giebt als Grenze der Wahrnehmbarkeit 0,02 Milligramm an. Selbstverständlich kann man so auch den auf anderem Wege erlangten Schwefelarsenniederschlag untersuchen.

V. Methode von Reinsch

kann namentlich als Präliminarversuch Interesse beanspruchen. Sie zeigt nach übereinstimmenden Versuchen von Reinsch und Scherer (a. a. O.) sehr kleine Mengen an. (Selbst noch bei einer Verdünnung von 1 : 120000 und, wenn man aufkocht, sogar von 1 : 250000). Sie beruht darauf, dass in salzsaurer Lösung von arseniger Säure ein hineingebrachtes Kupferblech (nach Taylor Kupferdraht) sich schneller oder langsamer mit einer grauen Haut von einer Kupferlegirung des Arsens überzieht (nach Lippert[4]) aus

---

1) Lösung von Bittersalz oder Chlormagnesium mit soviel Chlorammonium versetzt, dass Ammoniak in der Mischung keinen Niederschlag hervorbringt.

2) Ueberschuss von Chlorammonium ist zu vermeiden, da der Niederschlag durch denselben leichter gelöst wird und deshalb Arsen verloren werden könnte; vergl. Wittstein in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 2, p. 19 und besonders auch Puller ibid. Bd. 10, p. 52.

3) Erstere um die arsenhaltige Schicht kenntlich zu machen, letzteres um mehr Körper zu geben und auch damit sich kohlensaures Ammoniak bilden könne.

4) Journal f. pract. Chem., Bd. 68, p. 168.

1 Atom Arsen und 5 Atomen Kupfer bestehend). Arsensäure giebt bei gewisser Concentration der Lösung zwar auch diese Reaction, als aber Werther eine Solution mit 0,2—0,36 % dieser Säure anwendete, blieb die Reaction aus oder trat doch erst nach langer Zeit und nach abwechselndem Erwärmen und Erkalten ein[1]). Auch Quecksilber-, Silber- und Kupfersalze würden eine ähnliche Reaction geben und für die Ermittelung ersteren Metalles kann allerdings eine Modification der Methode von grosser Wichtigkeit sein (vergl. Artikel Quecksilber). Dass schweflige Säure eine ähnliche Reaction geben kann, hat gleichfalls Reinsch[2]) gezeigt; auch selenige Säure könnte zu Täuschungen Anlass bieten. Ersteres ist sehr wichtig, da Werther vorgeschlagen, wo Arsensäure vorhanden, diese zunächst durch schweflige Säure zu arseniger Säure zu reduciren. Man müsste, wenn man hievon Gebrauch machen wollte, sehr vorsichtig den Ueberschuss des Reductionsmittels fortschaffen. Ueber das Verhalten des Antimons unter gleichen Umständen haben sich Odling und Watson, namentlich auch Scherer[3]) ausgesprochen. Bei Benutzung der Methode ist es durchaus rathsam, für Abwesenheit der eben genannten, ähnlich reagirenden Stoffe zu sorgen. Ist einmal die Abwesenheit der schwefligen Säure nicht ganz sicher constatirt, so können im Allgemeinen folgende, von Reinsch gegebene Unterschiede des durch Arsen oder schweflige Säure entstandenen Niederschlages verwerthet werden. Der Arsenbeschlag haftet ziemlich fest auf dem Kupfer und färbt nicht ab, der durch schweflige Säure bewirkte Beschlag ist dunkler schwarz und lässt sich durch Reiben mit den Fingern entfernen. Ersterer löst sich beim Schütteln mit Aetzammoniakflüssigkeit in Blättchen ab, letzterer nicht; ersterer Beschlag löst sich in einer kochendheissen Mischung von gleichen Raumtheilen Salzsäure (gewöhnliche Concentration) und Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff, letzterer nicht; ersterer Beschlag verschwindet, wenn das Kupferblech in einem Glasröhrchen (nachdem es getrocknet) erhitzt wird, indem an den kälteren Theilen des Glasröhrchens ein weisser krystallinischer Ring von arseniger Säure abgeschieden wird (nach Lippert aber nur einen Theil des Arsens enthaltend), letzterer lässt sich unter diesen Umständen nicht verflüchtigen. Ueber den Quecksilberbezug, der unter solchen Umständen das Quecksilber im Metallzustande liefert, siehe §. 395, 2 das Nähere. Antimon soll einen mehr bläulichen Ueberzug auf dem Kupfer geben, der beim Erhitzen kein krystallinisches Sublimat liefert. Der Antimonbeschlag löst sich beim Erwärmen mit Wasser, das durch etwas Kalilauge alkalisch gemacht ist, und dem man durch übermangansaures Kali eine röthliche Farbe gegeben, zu antimonsaurem Kali. Man filtrirt die entfärbte Flüssigkeit vom Manganoxydhydratniederschlage ab und prüft nach dem Ansäuern mit Salzsäure

---

[1]) Journal f. pract. Chem., Bd. 82, p. 286.

[2]) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 1, p. 220. Ebendort befinden sich auch einige von Fresenius angestellte Controlleversuche beschrieben.

[3]) Dingler's polyt. Journal, Bd. 145, p. 441.

durch Schwefelwasserstoff auf Antimon. Ueber Kadmiumbeschlag siehe §. 457, 8.

Zur Reinsch'schen Arsenprobe kann man jede nicht allzu saure Lösung der arsenigen Säure oder ihrer Salze verwenden, die organischen Substanzen werden besser vorher entfernt, sind aber nicht immer, namentlich wenn grössere Mengen von Arsen vorhanden sind, störend. Ursprünglich liess Reinsch überhaupt nur die zu untersuchenden Gemische mit verdünnter Salzsäure (1 : 6) ausziehen und den colirten Auszug mit Kupfer zusammenbringen [1]).

VI. Methode Osann's, Gaultier de Claubry's, Bloxam's [2]) und Anderer.

Dieselbe beabsichtigt das Arsen auf elektrolytischem Wege abzuscheiden und zwar als Arsenwasserstoff. Ich gebe sie, wie sie zuletzt von Bloxam festgestellt worden. Sie ist möglicherweise die empfindlichste unter allen bekannten Methoden, aber ihre Resultate sind nur dann zu verwerthen, wenn man alle einzelnen Materialien, die vorher auf das Untersuchungsobject eingewirkt haben, in passender Weise zuvor mittelst derselben Methode auf ihre Reinheit von Arsen geprüft hat. In ein Uförmiges Rohr, geeignet, um mindestens 30 Grm. Flüssigkeit bequem aufzunehmen, wird verdünnte reine Schwefelsäure und die zu untersuchende Substanz gebracht. Der eine Schenkel des Rohres ist mit einem Korke verschlossen, in welchen (gehörig isolirt) ein als negativer Pol einer fünfzölligen Grove'schen Batterie dienendes Platinstück, ferner ein Trichterrohr und endlich ein Gasleitungsrohr eingesetzt wird. Letzteres ist bestimmt, das entstandene Arsenwasserstoffgas in einen Chlorcalciumapparat zu führen, von wo es in eine Röhre tritt, in welcher es, genau wie beim Marsh'schen Versuche, erhitzt und dadurch zersetzt werden kann. Der andere Schenkel des Urohres ist offen, in denselben reicht der positive Pol der Batterie. Organische Substanzen sollen die Entwickelung des Arsenwasserstoffs nicht hindern, das durch sie bedingte Schäumen durch etwas Alkohol verhindert werden. Für grössere Flüssigkeitsmengen empfiehlt Bloxam [3]) eine Glasglocke, durch deren Tubulus neben der Glasröhre zum Fortleiten des Gases ein Platindraht geht, der nach unten ein Platinblech trägt. Die Glocke wird unten mit Pergamentpapier bespannt, sie steht in einem Cylinder mit verdünn-

---

1) Um sich zu überzeugen, dass das zu diesem Zwecke anzuwendende Kupfer frei von Arsen sei, kann man eine Methode benutzen, die Odling für diesen Fall in Vorschlag gebracht und die in den Chemical News 1863 (No. 189), p. 27, im Auszuge in Fresenius Zeitschr. für anal. Chem., Jahrg. 2, p. 388, einzusehen ist.

2) Vergl. Resp. Verh. d. Würzburger phys. med. Ges. 1859. — Journal de Chim. et de Phys. 3. série. XVII, p. 125. — Chemic. Soc. Q. J. 13, p. 12 u. 338. — Pharm. Journal 2. Ser. II, p. 528 u. III, 607. — Jahresberichte für Chem. 1850, p. 602 u. 1860, p. 645; endlich Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 1, p. 483.

3) Jahresberichte f. Chem. 1860, p. 645.

ter Schwefelsäure, in welchen auch ein Platinblech gebracht wird. Letzteres dient als positiver Pol der Grove'schen Batterie. Man könnte die betreffenden Vorrichtungen an dem Fig. 1 abgebildeten Dialysator anbringen. Als Grenze der Empfindlichkeit werden 0,00076 Gramm, was eher zu hoch als zu niedrig gegriffen ist, angegeben. Grosse Mengen von Salzsäure, auch Quecksilberchlorid hindern; Arsensäure muss vorher zu arseniger Säure reducirt werden. Antimon giebt unter denselben Umständen theilweise Antimonwasserstoff. Sonstige Metalle bleiben in der Flüssigkeit in reducirtem Zustande und können später weiter geprüft werden.

Ich will endlich an dieser Stelle noch einmal auf die Abscheidung des Arsens durch Dialyse zurückkommen, weil gerade beim Arsen diese Methode nach eigenem und dem Urtheile mehrerer anderer Chemiker vortreffliche Dienste leistet. Graham[1]) ist es gelungen, aus Gemischen mit Albumin (flüssig und coagulirt) Leim, Gummi, Milch, Blut etc., ebenso aus thierischen Eingeweiden Arsen in verhältnissmässig grosser Quantität wieder abzuscheiden. Ebenso gelang es Buchner[2]) und mir[3]), die Abscheidung aus dem Mageninhalte und einer grossen Menge anderer Gemische vorzunehmen. Da aber unter den meisten Umständen wohl zugleich andere Stoffe, namentlich organische, mit in die äussere Flüssigkeit übergehen, so wird es doch gerathen sein, diese vor der weiteren Untersuchung auf Arsen zu zerstören. Hierzu und zu den weiter nöthigen Proben gewähren die voraufgehenden Abschnitte genügende Anleitung.

§. **359.** Der Verlauf der bisher unter I—IV und VI besprochenen Versuche liefert uns das Arsen im regulinischen Zustande, ohne aber stets die Möglichkeit auszuschliessen, dass auch ein durch andere Stoffe (Antimon, theilweise auch Quecksilber etc.) entstandener Anflug vorliegen könne. Es bedarf daher zunächst einzelner Reactionen, die dazu dienen können, die Identität des erhaltenen Anfluges mit Arsen darzuthun. Ich will hierbei vorzüglich den Fall ins Auge fassen, dass zur Erzeugung des Anfluges die Methoden I oder VI benutzt worden sind, und dass mehrere Spiegel dargestellt worden. Es wird sich übrigens nicht vermeiden lassen, schon hier die Unterschiede zwischen Arsen und Antimon hervorzuheben.

Die sogenannten Arsenspiegel sollen folgendes Verhalten zeigen:

1) Sie sollen eine graue, in dünnen Schichten braunmetallglänzende zusammenhängende Masse bilden (nicht sammtschwarz sein, wie Antimon und unter der Loupe nicht als aus einzelnen Kügelchen zusammengesetzt erscheinen, wie meistens beim Quecksilber). An den Rändern sollen sie nicht geschmolzen erscheinen (wie beim Antimon). Der Arsenbeschlag entsteht endlich nur hinter der erhitzten Stelle der Röhre, während der

---

1) Anal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 121, p. 63.
2) Neues Repertor. d. Pharm., Bd. XII, p. 62.
3) A. a. O.

Antimonbeschlag (da sich Antimonwasserstoff leichter zersetzt) sich meistens sowohl vor als hinter der erhitzten Stelle anlagert. Man sieht oft sehr deutlich zwei verschiedene Regionen des Arsenspiegels, eine mehr braune, eine zweite mehr metallglänzende; dieselben entsprechen zwei verschieden flüchtigen Modificationen des Arsens.

2) Sie sollen, in einem Strome von Wasserstoff oder anderen indifferenten Gasen erhitzt, sich leicht von einer Stelle zur andern verflüchtigen lassen; bei Zutritt von atmosphärischer Luft erhitzt, aber zu arseniger Säure oxydirt werden. Diese lagert sich an den kältern Theilen der Röhre als farbloser krystallinischer Anflug ab und kann leicht unter der Loupe durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen und an der Tetraëder- oder Octaëderform der einzelnen Krystallchen erkannt werden[1]).

Man kann zu diesen Versuchen ein und denselben Spiegel benutzen und zwar einen solchen, welcher an der inneren Fläche einer Glasröhre erzielt worden ist. Antimon wird im Wasserstoffstrome viel schwerer verflüchtigt. Bevor dies geschieht, ändert es sich zu kleinen, unter der Loupe erkennbaren glänzenden Kügelchen um; bei Luftzutritt erhitzt, wird es zu **amorphem** Antimonoxyd umgewandelt. Quecksilberanflug wird beim Erhitzen an atmosphärischer Luft nicht oxydirt. Eine Spur des Arsenspiegels verflüchtigt, verbreitet den charakteristischen Knoblauchgeruch, Antimon (und Quecksilber) zeigen keinen besonderen Geruch beim Verflüchtigen.

3) Mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron[2]) betupft, verschwindet der Arsenflecken fast momentan, die Flecken von Antimon lösen sich allenfalls von der Platte mechanisch ab, das Antimon wird aber nicht aufgelöst. Ist Arsen und Antimon zugleich vorhanden, so wird ersteres, da es flüchtiger, sich am Rande des Spiegels, das Antimon in der Mitte befinden, ersteres sich lösen, letzteres bleiben[3]). (Das heisst falls man für diesen Versuch einen auf einer Porzellanplatte hervorgerufenen Spiegel benutzt.)

4) Wird ein Arsenflecken mit wenig Schwefelammoniumlösung betupft, die Stelle vorsichtig[4]) erhitzt, bis die Flüssigkeit eingetrocknet ist, so giebt derselbe einen gelben Rückstand von Schwefelarsen; Antimon giebt einen orange Rückstand von Schwefelantimon (Rose). Das hier entstehende

---

[1]) Abbildungen derselben vide Helwig „Das Mikroskop in der Toxicologie". Mainz 1865. Tafel I. Helwig will noch Mengen von 60000 Gran so erkannt haben. In Canadabalsam zerfliessen die Krystalle nicht. Ueber das Verfahren selbst sind auch ältere Mittheilungen von Guy (Principles of forensic medicine) und Taylor (On Poisons) vorhanden.

[2]) Diese vortreffliche Probe, die zuerst Bischoff bekannt machte, verlangt, dass die Lösung kein freies Chlor enthalte. Ich stelle mir diese Lösung aus Chlorkalk dar, den ich in Wasser löse und so lange mit kohlensaurem Natron versetze, als ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit hält sich in kleinen, ganz damit gefüllten Flaschen (mit Glasstöpsel) lange Zeit brauchbar.

[3]) Wackenroder Arch. f. Pharm., Bd. 70, p. 16.

[4]) Weil Schwefelarsen bei höherer Temperatur flüchtig ist.

Schwefelarsen ist in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration unlöslich, während das Schwefelantimon von derselben gelöst wird. Leitet man durch eine Röhre, in der sich Arsen oder Antimon befindet, langsam einen schwachen Strom von Schwefelwasserstoff, indem man zugleich kurz hinter der Stelle, wo sich der Flecken befindet, gelinde erwärmt, so wird ebenfalls das Arsen zu gelbem, das Antimon zu orange oder schwarzbraunem Sulfuret (Fresenius, Pettenkofer). Führt man später über die Sulfurete trocknes Chlorwasserstoffsäuregas [1]), so verflüchtigt sich Antimon als Chlorid, ohne dass man die Stelle weiter zu erwärmen braucht, Schwefelarsen bleibt unverändert.

5) Arsen und Antimon lösen sich, mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. übergossen, beide. Wird die Lösung in der Kälte bereitet, so geht das etwa vorhandene Arsen als arsenige Säure in Lösung, und diese letztere giebt mit einer Solution von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak [2]) einen schön gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden. Man kann die neutrale Reaction auch durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak erreichen und bedarf dann auch nur einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (vergl. §. 360). Antimon wird unter gleichen Umständen nicht gefällt. Würden dagegen die Lösungen in Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff versetzt, so müsste eventuell gelbes Schwefelarsen oder orange Schwefelantimon entstehen. Auch zu diesen Versuchen benutzt man am Besten Spiegel, die sich auf einer Porzellanplatte befinden. Man muss sich übrigens hüten, nicht zuviel Salpetersäure anzuwenden. Will man einen Ueberschuss derselben durch Erhitzen verflüchtigen, so geht ein Theil der arsenigen Säure in Arsensäure über, welche letztere mit Silbersolution einen rothbraunen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd) liefert.

6) Löst man einen nicht zu schwachen Arsenspiegel unter Zusatz eines Körnchens chlorsauren Kalis in kochender Salzsäure, so darf die erkaltete Lösung auf Zusatz von etwas Weinsäure, Salmiak und Aetzammoniak selbst nach mehreren Stunden keine Trübung zeigen. Dagegen muss die, wenn nöthig, nach Ablauf dieser Zeit filtrirte Flüssigkeit mit Magnesiamixtur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia liefern, der, nach der Methode Zwenger's untersucht, wieder einen Arsenspiegel giebt. Antimon würde unter diesen Verhältnissen nicht gefällt, könnte aber, wenn gleichzeitig anwesend, aus dem Filtrate des Arsenniederschlages nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff als orange Schwefelantimon präcipitirt werden.

7) Ozon oxydirt den Arsenflecken leicht zu Lackmus röthender Arsensäure, Antimon verschwindet sehr langsam, sein Oxydationsprodukt röthet

---

[1]) Fresenius Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 43, p. 361. — Das nothwendige Salzsäuregas erhält man durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure (etwa 10 Theile) mit Kochsalz (etwa 1 Theil).

[2]) Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird solange mit Ammoniak versetzt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst worden ist.

Lackmus nicht. Man bringt, wenn man diesen von Schönbein empfohlenen Versuch anstellen will, am Besten einen auf einer Porzellanplatte befindlichen Spiegel unter eine kleine Glocke, unter der sich zugleich ein Stück feuchten Phosphors befindet. Durch Schwefelwasserstoff werden die Oxydationsprodukte des Arsens gelb, die des Antimons roth gefärbt.

8) Joddämpfe färben nach Lassaigne den Arsenflecken blassgelb, später bräunlich; beim Aussetzen an die Luft und schwachem Erwärmen wird die Stelle farblos. Schwefelwasserstoffwasser auf dieselbe gebracht, giebt gelbes, in Ammoniak lösliches Schwefelarsen. Antimon wird unter Einfluss der Joddämpfe carmeliterbraun, an der Luft orange; mit Schwefelwasserstoff entsteht an der Stelle orange Schwefelantimon, welches von Ammoniak nicht aufgenommen wird.

9) Bromdampf wirkt ähnlich dem des Jodes. Die Arsenflecken werden anfangs gelb, die Antimonflecken orange; an der Luft beide farblos. Schwefelwasserstoff wirkt wie auf die Jodide. Sowohl um Jod als um Brom reagiren zu lassen, bringt man den auf Porzellan befindlichen Flecken unter eine kleine Glasglocke (umgestürztes Becherglas etc.), unter der sich zugleich in einem offenen Gefässe das Reagens befindet.

Ueber die Wirkungen des jodsauren Kalis, des chlorsauren Kalis und Nitroprussidnatriums, die minder wichtig sind, sind Slater's Mittheilungen[1]) einzusehen.

Hat man nicht Material genug, um alle hier angegebenen Proben anzustellen, so sind namentlich die in 3, 5 und 6 beschriebenen als besonders wichtig auszuführen.

§. **360.** Wenn in einem gerichtlichen Falle durch die angezeigten Untersuchungen die Anwesenheit von Arsen nachgewiesen worden, so handelt es sich zunächst darum, darzuthun, in welcher Form das Arsen in das Untersuchungsobject gelangte. Hier ist nun zunächst die Frage zu erörtern, ob das Gift in löslicher oder unlöslicher Verbindung vorhanden und hier werden namentlich die unter den Vorproben angeführten Schlemm- und Diffusionsversuche Aufschluss gewähren können. Ist das Gift in unlöslicher Form zugegen, dann wird es oft sehr leicht sein, dasselbe abzuscheiden und zu erkennen. Ist es aber im gelösten Zustande anwesend, so wird man wohl in den meisten Fällen darauf verzichten müssen, weitere Aufschlüsse zu gewinnen. Wir wollen im Folgenden einige der häufiger vorkommenden Arsenverbindungen und ihre wichtigeren Eigenschaften vorführen und werden hiebei Gelegenheit haben, noch einzelner Reactionen, die für die Erkennung der einen oder anderen derselben oder des Arsens überhaupt von Werth sind, zu gedenken.

Metallisches Arsen (Scherbenkobalt, auch wohl schlechtweg Kobalt, Fliegenstein, Arsenicum oder Cobaltum) kommt häufig in schalig krystallinischen

[1]) Chem. Gazette 1851, p. 57.

Massen oder in gröberen Metallflittern (spitze Rhomboëder) in den Handel und wird vom Volke gekauft, um zur Herstellung von Fliegengift zu dienen[1]).

Das Arsen ist sehr spröde, bei dunkler Rothgluth wird es, ohne vorher zu schmelzen, zu farblosem, stark nach Knoblauch riechendem Dampf verflüchtigt, wobei man leicht die vorher unter 2 für den Arsenspiegel beschriebenen Erscheinungen beobachten kann.

Es wird an trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, an derselben erhitzt, zu krystallinischer arseniger Säure oxydirt. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer schwärzlichen Haut (Suboxyd); angefeuchtet der Luft exponirt, verwandelt es sich theilweise in arsenige Säure (bei Gegenwart von Ozon zu Arsensäure). Die chemischen Eigenthümlichkeiten sind, soweit sie hier von Wichtigkeit, bereits bei Gelegenheit der Arsenflecken besprochen, und will ich hier namentlich auf die im §. 359 unter 5, 7 und 8 vorgeführten Reactionen verweisen. Ausserdem mögen noch folgende Verhältnisse beachtet werden.

Es ist nur bei Luftzutritt (partiell) in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löslich, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure (von etwa 1,3 sp. Gew.) oxydiren zu Arsensäure, ebenso Salzsäure und chlorsaures Kali (§. 339, Meth. I).

Fette Oele sollen etwas Arsen lösen.

Mit salpeter- oder chlorsaurem Kali erhitzt, giebt es arsensaures Kali (§. 339, Vergl. Meth. XI).

Schmelzende Alkalihydrate lösen Arsen, indem arsenigsaures Salz und Arsenmetall entsteht (Arsenleber). Das Arsenmetall (Arsenkalium, Arsennatrium) zerfällt mit Wasser zu Alkalihydrat, festem und gasförmigem Arsenwasserstoff (von sehr widerlichem Knoblauchgeruch) und Arsen.

Aetzammoniakflüssigkeit löst das Arsen nicht.

Arsenige Säure (weisser Arsenik, Arsenicum album, Acidum arsenicosum) findet sich im Handel theilweise in Stücken, bei denen man beim Zerschlagen oft von der Aussenfläche nach dem Innern zu alle drei Modificationen der Verbindung, die krystallinische, porzellanartige und glasige Modification antrifft. Ausserdem wird es nicht selten in Pulverform in den Handel gebracht, in der die Säure theilweise in krystallinischer Modification vorliegt.

Die Säure krystallisirt meistens regulär in Octaëdern von starkem Demantglanz, seltener zweigliedrig. Sie verdampft bei erhöhter Temperatur, nachdem sie vorher geschmolzen; ihr Dampf ist farblos und geruchlos (letzteres, wenn nicht zugleich reducirende Agentien vorhanden sind). In Wasser ist sie schwer und langsam löslich[2]) (zu sauer reagirender Flüssigkeit); Alkohol nimmt wenig auf. Fett beeinträchtigt die Löslichkeit bedeutend. Diese Umstände und das hohe sp. Gewicht veranlassen es, dass man bei Vergiftungen mit dieser Säure sehr oft aus den zu untersuchenden Substanzen noch das Gift in fester Form abscheiden kann. (Schlämm- und Vorversuche). Ist letzteres der Fall, so wird man bei Beobachtung mit der Loupe oder unter dem Mikroskope an der Krystallform und dem starken Lichtbrechungsvermögen die Identität nachweisen. Leichter löslich ist die arsenige Säure in verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure), auch in Weinsäure, und mit Weinstein giebt sie eine leichtlösliche Doppelverbindung.

Salpetersäure, Königswasser, Chlor, Brom, Jod verwandeln mehr oder minder

---

[1]) Gröblich gestossener Fliegenstein mit lauwarmem Wasser in einer Flasche, die nur zur Hälfte mit dieser Flüssigkeit gefüllt ist, geschüttelt; die abgegossene Flüssigkeit mit etwas Zucker und wenig Branntwein versetzt.

[2]) In Betreff der Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Modificationen verweise ich auf Bussy's Abhandlung in Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 64, p. 286 und Buchner im N. Repert. für Pharm., Bd. 22, p. 265 (1873). Glasige Säure soll bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 108 Theilen, porzellanartige, sowie krystallinische in etwa 355 Theilen Wasser löslich sein.

leicht in Arsensäure, die Lösung der letzteren giebt mit Magnesiamixtur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia.

Wasserstoff (Verhalten im Marsh'schen Apparate, bei der Untersuchung Bloxam's etc. schon früher besprochen), Kohle, Cyankalium, oxalsaure Salze und andere reducirende Stoffe entziehen der arsenigen Säure bei erhöhter Temperatur Sauerstoff und wandeln sie zu Arsen oder Arsenwasserstoff um. Auch einige Metalle (z. B. Zink, Magnesium) üben diese Wirkung aus.

Will man schnell ein vorliegendes Körnchen, welches man für arsenige Säure hält, untersuchen, so bringt man dasselbe in ein kleines, unten in eine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen, legt darüber einige Glassplitter (Glasperlen), dann (vorher ausgeglühte) Kohlensplitter, erhitzt zuerst das Glasrohr an der Stelle, wo die Kohle liegt, entfernt von den Wandungen die etwa noch vorhandene Feuchtigkeit und bringt die Stelle, wo die Arsenprobe befindlich, ebenfalls in die Flamme, indem man aber zugleich dafür sorgt, dass die Kohlensplitter erhitzt werden. Die dampfförmig entweichende arsenige Säure hat die erhitzte Kohlenschicht zu passiren, wird hier zu Arsen reducirt, welches letztere sich an den kälteren Theilen des Apparates als Metallspiegel anlegt. Letzterer Versuch lässt sich auch so modificiren, dass man die zu untersuchende Substanz vorher mit einem trocknen Gemische aus gleichen Theilen von kohlensaurem Natron und Cyankalium (etwa sechsfaches Gewicht) mengt und die Mischung in ein Röhrchen bringt, dann, nachdem man durch vorsichtiges Erwärmen die Feuchtigkeit verjagt hat, das Gemenge schliesslich bis zum Rothglühen erhitzt. Zu letzterem Versuche bedient man sich ebenfalls nur eines, auf der einen Seite zu einer Spitze ausgezogenen Röhrchens,

Fig. 16.



welches Fig. 16 in natürlicher Grösse zeigt. Uebrigens lässt sich zu diesem Zwecke auch das in Fig. 17 abgebildete Reductionsröhrchen benutzen.

Fig. 17.



In einer mit rauchender Salzsäure bereiteten Lösung wird die arsenige und Arsensäure durch Zinnchlorür schnell reducirt. Es entsteht ein brauner voluminöser Niederschlag. Bettendorff, der diese Reaction sehr empfiehlt, konnte durch dieselbe noch 1 Milligr. in 500000facher und 2 Milligr. in 1000000facher Verdünnung darthun[1]). Statt Zinnchlorür kann man auch reines Zinn in die Säure bringen. Ebenso scheidet ein Zusatz von unterphosphorigsaurem Salz (ca. 0,5 %) das Arsen ab.

Die mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der arsenigen Säure geben, mit Schwefelwasserstoff behandelt, einen citronengelben Niederschlag von dreifach Schwefelarsen, der alles vorhandene Arsen enthält. 0,000031 Grm. ($^1/_{2000}$ Gran) arsenige Säure wird nach Scherer nach 24stündigem Stehen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit noch gefällt[2]). Taylor giebt als äusserste Grenze 0,000015 Grm. in der 40,000fachen Verdünnung an[3]). Hat man Material

[1]) Zeitschr. f. Chem. Bd. 5, p. 492.
[2]) Fresenius in d. Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3, p. 200.
[3]) Cfr. „On poisons" p. 352.

genug, so stellt man einen Theil des Schwefelarsens als Corpus delicti vor. Will man den unreinen in §. 355 beschriebenen Niederschlag in reines Schwefelarsen umwandeln, so oxydirt man dasselbe mit reiner rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockne, zerstört im Rückstande die organische Substanz durch Erhitzen mit Schwefelsäure, zieht aus dem Rückstande die arsenige Säure mit salzsäurehaltigem Wasser aus und fällt aus der filtrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff (vergl. Fresenius a. a. O.). Dieser Niederschlag ist löslich in Lösungen von Schwefelalkalien, Schwefelammonium, frisch gefällt, auch in warmer Lösung von saurem schwefligsaurem Kali (Antimonsulfür und Zinnsulfid nicht), ferner in Aetzammonikflüssigkeit und Alkalilaugen, sowie in den wässrigen Lösungen der kohlensauren Alkalien und des kohlensauren Ammoniaks. Aus den Lösungen in Schwefelalkalien, Schwefelammonium, Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak etc. scheidet sich beim Neutralisiren mit einer Säure wieder gelbes Schwefelarsen ab. Schwefelarsen, in Kalilauge gelöst und mit Kupferoxyd gekocht, giebt eine Lösung von arsenigsaurem Kali, die, nachdem man das Schwefelkupfer und überschüssige Kupferoxyd abfiltrirt hat, zu weiteren Versuchen benutzt werden kann. Eine Lösung des Schwefelarsens in Aetzammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt einen Niederschlag von Schwefelsilber. Alles Arsen wird zu arsenigsaurem Silberoxyd, welches nach dem Filtriren und genauem Neutralisiren des freien Ammoniaks mit Salpetersäure als gelber Niederschlag fällt. Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löst das Schwefelarsen nicht (Schwefelantimon und Schwefelzinn sind in der Wärme löslich).

Die neutrale Lösung eines arsenigsauren Salzes giebt mit (neutraler) Lösung von salpetersaurem Silberoxyd den, schon mehrmals erwähnten, schön gelben Niederschlag, der sowohl in Aetzammoniak als in Salpetersäure löslich ist. Die Ammoniaklösung desselben lässt beim Kochen oder längerem Stehen Silber fallen. Scherer sah diese Reaction noch eintreten bei Lösungen, die in 20 CC. 0,0001 Grm. arsenige Säure enthielten (a. a. O.). Taylor will 0,0000078 Grm., in einem Tropfen Wasser gelöst, so noch erkannt haben.

Eine neutrale Lösung des arsenigsauren Salzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, giebt gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd (noch 0,03—0,18 Grm. bei 8640facher Verdünnung — Taylor), der in Säuren, Ammoniak und Kali löslich. Nickeloxydulsalze geben ebenfalls einen grünen, Kobaltoxydulsalze einen pfirsichblüthrothen Niederschlag. Eine Lösung vor arseniger Säure in überschüssigem Kali reducirt beim Kochen Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul. Ueber das Verhalten der arsenigen Säure gegen metallisches Kupfer siehe bei der Methode von Reinsch.

Schwefelsaure Magnesia fällt weiss, Kalkwasser bringt in den Lösungen der arsenigen Säure, die nicht weniger als $^1/_{4000}$ derselben enthalten, einen weissen Niederschlag hervor, der in Säuren, auch in überschüssiger arseniger Säure löslich. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali wird durch arsenige Säure entfärbt; eine Lösung von Chromsäure wird zu grüner Chromoxydlösung reducirt. Durch Jod blau gefärbter Stärkekleister wird durch arsenigsaures Natron entfärbt.

Trockne arsenige Säure oder ihre Salze, mit essigsaurem Kali oder Natron gemengt und dann das Gemenge in einem Glasröhrchen erhitzt, geben den höchst charakteristischen Kakodylgeruch.

Von den Salzen der arsenigen Säure sind die der Alkalien, des Ammoniaks in Wasser löslich, diejenigen der Erdalkalien und schweren Metalle meistens schwer löslich, aber in verdünnten Säuren, theilweisse auch in Ammoniak löslich. Im Vorhergehenden sind genügende Andeutungen vorhanden, nach denen auch in diesen Salzen das Arsen dargethan werden kann.

Ich will hier nur noch hervorheben, dass alle arsenigsauren Salze vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt Knoblauchgeruch entwickeln.

Soll eine grüne Tapete untersucht werden, ob sie ihre Farbe dem Schweinfurtergrün verdankt, so kann man eine kleine Portion der Farbe abschaben, in verdünnter Schwefelsäure lösen und die Lösung direkt in den Marsh'schen Apparat bringen.

Oder man könnte eine der grünen Stellen mit Salzsäure betupfen, ein blankes Kupferblech mehrmals in der Flüssigkeit umkehren und beobachten, ob sich auf dem Kupferbleche der stahlgraue Ueberzug von Arsenkupfer zeigt.

Pappenheim empfiehlt auch, eine der grünen Stellen mit Salpetersäure und einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu betupfen, nach 3—5 Minuten den Tropfen mit Fliesspapier aufzunehmen und das Papier dem Einflusse von Ammoniakdämpfen auszusetzen. Falls Schweinfurtergrün vorhanden, müsste der Flecken anfangs gelb, dann blau werden und es müsste letztere Färbung beim Liegen an gewöhnlicher Luft allmählig wieder der ersteren gelben Platz machen. Es muss durchaus die gelbe sowohl als die blaue Färbung beobachtet werden, da nur, wenn sie beide deutlich gesehen worden, mit Bestimmtheit auf das vermuthete Gift geschlossen werden kann.

Hager[1]) hat zur Untersuchung von Tapeten, Zeugen etc. eine Modification der schon erst besprochenen Bettendorff'schen Reaction in Vorschlag gebracht. Der zu prüfende Gegenstand wird 15—20 Minuten lang mit reiner offic. Salzsäure macerirt oder digerirt. Von der resultirenden Lösung bringt man ca. 20 Tropfen in ein weites Reagensglas, fügt etwas Chlornatrium und Zinnchlorür hinzu, so dass ein dünner Brei entsteht, den man mit dem zweifachen Vol. Schwefelsäure und später noch mit reiner Salzsäure mengt. Arsen scheidet sich als dunkelgraubrauner Niederschlag aus.

Nach einer anderen Methode desselben Autors soll der mit Natriumnitrat durchtränkte Stoff verbrannt werden. Die Asche wird mit verd. Kalilauge ausgekocht und filtrirt, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und in einem Kolben mit Chamaeleonlösung bis zur Röthung versetzt. Nachdem dann mehr Schwefelsäure und Zink zugefügt worden, wird der Kolben mit einem Korke verschlossen, in den man je einen Streifen mit Bleizucker und Silbersalpeter durchtränkten Filtrirpapieres gebracht hat. Die Schwärzung des Siberpapieres soll Arsen, Farblosbleiben des Bleipapieres, Abwesenheit von Schwefelwasserstoff anzeigen[2]).

Hat man einmal bei einer Untersuchung arsenige Säure oder Arsenmetall etc. in Substanz abscheiden können, so muss auch von diesen eine Probe als Corpus delicti vorgelegt werden.

Arsensäure (Acidum arsenicicum, Arseniksäure) und ihre Salze[3]) theilen mit der arsenigen Säure die Eigenschaft, leicht zu Metall reducirt zu werden. Will man von diesem Umstande Gebrauch machen, so ist die Probe in Marsh'schen Apparate, die Berzelius-Duflos-Hirsch'sche, die Fresenius-Babo'sche, die Zwenger'sche Methode und meistens auch die bei der arsenigen Säure beschriebene Reductionsmethode mit Soda und Cyankalium brauchbar. (Bei einigen Salzen der Arsensäure z. B. dem Eisenoxydsalze wird kein oder nur ein Theil des Arsens verflüchtigt. Die Kakodylreaction geben auch diese). Bloxam's Methode liefert nicht immer ganz genaue Resultate[4]). Arsensäure selbst ist eine starke Säure, die, schnell erhitzt, Glühhitze erträgt, langsam erhitzt zu arseniger Säure reducirt werden soll (E. Kopp); sie ist an der Luft zerfliesslich, in Wasser langsam aber reichlich löslich. Ihre Lösung schmeckt und reagirt sauer; in derselben wird sie von schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt. Alkohol löst wenig, ebenso Fett.

---

[1]) Pharm. Centrbl. Jg. 1870, No. 27.
[2]) Ibid. Jg. 1872, p. 145,
[3]) Ueber sanitätspolizeiliche Maassregeln der preussischen Regierung, um Nachtheilen des Publikums und der Arbeiter solcher Fabriken vorzubeugen, in denen Arsensäure zur Fabrikation von Anilinfarben benutzt wird, siehe Berliner klin. Wochenschr. 1865, No. 35, p. 363.
[4]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 1. p. 483 u. a. a. O.

Schwefelwsssserstoff trübt auch die angesäuerte Lösung erst allmählig, schneller beim Erwärmen (60—70°), fällt aber, wenn die Flüssigkeit mit demselben gesättigt worden, später vollständig. Der hier entstehende Niederschlag ist hellgelb, er enthält freien Schwefel und dreifach Schwefelarsen[1]).

Ueber die wesentlichen Punkte, die hier zu bemerken wären, ist schon früher ausführlich berichtet, ebenso über die Vorsichtsmaassregeln, die einzuhalten sind, wenn man vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs die Arsensäure mittelst schwefliger Säure zu reduciren beabsichtigt. Das Löslichkeits-Verhalten des in Lösungen der Arsensäure entstehenden Schwefelniederschlages gleicht im Allgemeinen demjenigen des dreifach Schwefelarsens. Die vorher beschriebene Silberreaction tritt, wenn der Versuch wie bei arseniger Säure angestellt wird, nicht ganz so ein als bei dieser, da sich anstatt des arsenigsauren Silberoxydes hier (wenigstens zum Theil) rothbraunes arsensaures Silberoxyd bildet.

Eine Lösung von neutralem Arsensäuresalz giebt, direkt mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, ebenfalls den rothbraunen Niederschlag. Letzterer ist in Ammoniakflüssigkeit ebenso, in Salpetersäure etwas weniger leicht löslich als das arsenigsaure Silberoxyd.

Aus den Lösungen von Arsensäure fällen ferner schwefelsaures Kupferoxyd blaues arsensaures Kupferoxyd, Eisenchlorid weisses oder gelbweisses arsensaures Eisenoxyd, Magnesiamixtur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammonik-Magnesia, über welche letztere ebenfalls bereits früher berichtet worden und über deren Eigenschaften auch noch weiter unten die Rede sein wird. Kalkwasser, Chlorcalcium, auch salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum fällen weisse Niederschläge, die in Säure löslich sind.

Von den arsensauren Salzen sind namentlich die der Alkalien und des Ammoniaks löslich. Sie sind den entsprechenden Phosphorsäuresalzen isomorph, unterscheiden sich von denselben aber dadurch, dass sie auf Kohle vor dem Löthrohre Knoblauchgeruch geben. Der Gehalt der Smalte an Arsensäure ist nicht im Stande, letztere Substanz als Gift erscheinen zu lassen, da die Verbindung, in der die Säure dort vorhanden, sowohl in Wasser wie in Säuren ganz unlöslich ist.

Arsenbisulfid (Realgar, rother Arsenik) ist roth oder rothbraun von Farbe und giebt ein rothes Pulver, welches früher in der Malerei angewendet wurde. Es hat ein spec. Gew. = 3,54, ist amorph oder krystallinisch (schiefe rhombische Prismen). In Wasser ist es unlöslich; löslich in Alkalilaugen. Letztere Lösung wird mit Nitroprussidnatrium violettblau. Concentrirte Salpetersäure, ebenso Salzsäure und chlorsaures Kali oxydiren es zu Arsensäure. Mit Salpeter geschmolzen, giebt es arsensaures Kali. Mit einem Gemische von Cyankalium und Soda erhitzt, wird es wie arsenige Säure reducirt, indem ein Arsenspiegel entsteht, zugleich aber immer ein Theil des Arsens sich der Beobachtung entzieht.

Arsentrisulfid (gelbes Schwefelarsen, Auripigment, Rauschgelb) ist dieselbe Verbindung, als die, durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen der arsenigsauren Salze gefällte. Sie ist goldgelb bis citronengelb, krystallinisch (schiefe rhombische Prismen), schmilzt, erhitzt, zu rubinrother Flüssigkeit und ist flüchtig. Gegen lösende, oxydirende und reducirende Substanzen verhält sie sich wie die vorige Verbindung. Ueber die sonstigen Eigenschaften und die Erkennung dieser Substanz ist bereits in dem Voraufgegangenen alles Nothwendige gesagt. Will man sie als Arsenverbindung constatiren, so ist auch hier die Probe mit Cyankalium und Soda zu empfehlen. Sowohl das in den Arsenhütten künstlich dargestellte Realgar, wie das in ihnen fabricirte Rauschgelb, enthalten stets arse-

[1]) Vergl. hierüber H. Rose's Mittheilung in Poggendorff's Annal. d. Phys., Bd. 107, p. 186, sowie Fuchs in Fresenius Zeitschr. für anal. Chem., Jahrg. 1, p. 189. Die Beobachtung ist übrigens bereits früher von Wackenroder und auch von Ludwig (Arch. f. Pharm., Bd. 97, p. 32) gemacht worden.

nige Säure. Sollte sich in einer Leiche Schwefelarsen finden, so ist zu untersuchen, ob dasselbe nicht während des Faulens aus anderen Arsenverbindungen hervorgegangen. Häufig wird man das so entstandene Sulfuret fest anliegend an den Wandungen des Magens und Darmes antreffen, während das als solches aufgenommene Schwefelarsen gleichmässig im Inhalte dieser Organe vertheilt ist.

§. 361. Die quantitative Bestimmung des Arsens wird für die hier vorliegenden Umstände entweder nach der Methode von Levol, oder mittelst Fällung als Arsensulfür bewerkstelligt. Erstere, welche das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia giebt, ist überall dort anwendbar, wo man vorher dasselbe in Arsensäure übergeführt hat, z. B. durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Man versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit mit Ammoniak, bis sie alkalisch geworden und fügt dann, nachdem man sich überzeugt, dass Ammoniak an und für sich keinen Niederschlag hervorbringt, Magnesiamixtur zu. Da die, für gewöhnlich bei gerichtlich chemischen Untersuchungen von Körpertheilen vorhandene Phosphorsäure, ebenso Eisenoxyd, Thonerde u. s. w., auch mit in den Niederschlag übergehen würden, so ist es nothwendig, bei solchen Untersuchungen zuerst Arsen von den genannten Stoffen zu trennen. Letzteres gelingt durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung; die dabei nothwendigen Cautelen sind schon im Voraufgehenden angedeutet. Der hier erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und mit den oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln ausgewaschen, dann wieder mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder mittelst concentrirtester Salpetersäure, oder endlich durch Behandeln mit Chlor, nachdem in Kalilauge gelöst worden, zu Arsensäure oxydirt. Die Fällung der letzteren zu arsensaurer Ammoniak-Magnesia kann bei Gegenwart von salpetersauren und chlorsauren Salzen geschehen; es ist also ein vorhergehendes Eindampfen mit Schwefelsäure hier überflüssig. Sicher muss man aber sein, dass keine arsenige Säure mehr vorhanden, da diese durch neutrale Magnesialösungen ebenfalls präcipitirt wird. Der Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia ist nach 12stündigem Stehen auf einem, vorher bei 110° ausgetrockneten und dann tarirten Filter abzufiltriren und mit einem Gemische von 3 Theilen Wasser und 1 Theil officineller Ammoniakflüssigkeit so lange auszuwaschen, bis das mit Salpetersäure neutralisirte Filtrat, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, keinen Niederschlag mehr giebt. Da die arsensaure Ammoniak-Magnesia etwas löslich, so ist ein unnöthig langes Auswaschen zu vermeiden und das ursprüngliche Volum der Flüssigkeit möglichst gering einzurichten. (Vergl. auch §. 358 IV.) Der Niederschlag ist auf dem Filter bei 100° zu trocknen und dann zu wägen. Er enthält 60,53 % Arsensäure = 39,477 Arsen[1]). Noch besser ist es, den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter zu entfernen

---

[1]) Vergl. ferner über diesen Gegenstand H. Rose's Mittheilungen in Fresenius Zeitschr. für anal. Chem., Jahrg. 1, p. 418, Wittstein ebend., Jahrg. 2, p. 19 und namentlich die schöne Arbeit Pullers in der Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 10, p. 41.

und im Porzellantiegel schwacher Rothgluth auszusetzen, wobei ein Rückstand mit 48,387 % Arsen bleibt. Um den Verlust auszugleichen, welcher wegen der Löslichkeit des Niederschlages in der Flüssigkeit, aus der er gefällt worden, unvermeidlich ist, empfiehlt Fresenius[1]) für je 16 CC. Filtrat (nicht Waschwasser, da dies nicht als eine gesättigte Lösung angesehen werden kann) 1 Milligramm arsensaure Ammoniak-Magnesia der durch Wägung gefundenen hinzuzurechnen.

Die zweite der oben genannten Bestimmungsmethoden verlangt Abwesenheit derjenigen Metalle, welche, wie das Arsen, aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, sowie Abwesenheit solcher leicht reducirbarer Stoffe, die (wie Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, Eisenoxyd etc.) Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zerlegen. Letztere Stoffe liessen sich, so weit sie flüchtig, durch Erhitzen mit Schwefelsäure entfernen, theilweise auch mittelst schwefliger Säure reduciren und damit unschädlich machen; erstere kann man absondern, indem man zunächst mit Schwefelwasserstoff fällt, dann das Schwefelarsen durch Ammoniak auszieht oder besser die in §. 360 besprochene Reinigung vornimmt. Direkt brauchbar ist die Methode, wenn man Arsen als arsenige Säure oder deren Salze in Lösung hat.

Durch die mit Salzsäure versetzte Lösung wird ein Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases geleitet, bis sie damit gesättigt ist, dann durch die Flüssigkeit so lange gewaschene Kohlensäure getrieben, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff wiederum abgegeben worden. Der Niederschlag wird sogleich auf einem vorher getrockneten und tarirten Filter abfiltrirt, mit etwas, Schwefelwasserstoff haltendem, Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Mechanisch beigemengter Schwefel lässt sich durch Schwefelkohlenstoff aus dem Niederschlage ausziehen, nachdem man vorher das Wasser durch Auswaschen mit absolutem Alkohol deplacirt hat. 100 Theile des getrockneten Niederschlages enthalten 60,98 Theile Arsen. (Siehe ferner Anm. zu §. 358. I. 2.)

Antimon.

§. 362. Wenn das Antimon und seine Verbindungen auch wohl allerdings in seltenen Fällen in der Absicht, eine Vergiftung hervorzurufen, angewendet werden, so sind die Antimonialia doch schon wegen ihrer häufigen Benutzung als Arzneimittel beachtenswerth. Durch unvorsichtigen Gebrauch derartiger Medicamente sind öfter zufällige Vergiftungen herbeigeführt. Von ganz besonderem Interesse sind endlich noch ein Theil der Antimonialia wegen ihrer Benutzung als Brechmittel gerade bei vermutheter Vergiftung. Da, wie schon aus dem Vorhergehenden theilweise

---

[1]) Anleitung zur quantitat. Analyse. Fünfte Aufl. — Braunschweig — Vieweg — 1863, p. 307. — Ausserdem wäre über diesen Gegenstand noch einzusehen Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie, Jahrg. 3, p. 206. Jahrg. 7, p. 195 und Puller a. a. O.

ersichtlich wird, die Reactionen des Antimons mit denen des Arsens vielfach übereinstimmen, so ist auch von diesem Gesichtspunkte aus das Antimon für den Gerichtschemiker von grosser Bedeutung. Wir haben uns ausser mit den Erkennungsmerkmalen des Antimons auch in diesem Abschnitte noch mehrfach mit der Besprechung von Methoden zu beschäftigen, mittelst derer das Arsen von Antimon getrennt und beide neben einander sicher constatirt werden können. Ich sehe überhaupt diesen und den vorigen Abschnitt als zusammengehörig an und habe sie so eingerichtet, dass einer den andern ergänzt.

§. **363.** Unter den Antimonpräparaten, die für unsere Aufgaben besonders beachtenswerth sind, ist vorzugsweise der Brechweinstein (Tartarus stibiatus, T. emeticus, Stibio-kali tartaricum) und die aus ihm angefertigten pharm. Präparate (Vinum stibiatum, Unguentum und Emplastrum stibiatum etc.) zu nennen, ausserdem sind beachtenswerth das fünffach Schwefelantimon[1]) (Sulfur auratum Antimonii), die Calcaria sulfurato-stibiata, das schwarze[2]) und rothe dreifach Schwefelantimon (letzteres namentlich in seinen Gemengen mit Antimonoxyd — Kermes minerale, Crocus metallorum, Vitrum und Hepar Antimonii etc.), die Antimonseife (Sapo stibiatus), dann Antimonoxyd und die dieses haltenden Gemenge, die besonders früher unter dem Namen des Antimonium diaphoreticum ablutum und non ablutum, der Cinis Antimonii etc. angewendet wurden, endlich das Antimonchlorid, dessen Lösung in Salzsäure (Liquor Stibii chlorati) noch diesen Augenblick hie und da vom Volke, besonders in der Thierarznei und auch zu technischen Zwecken (Eisenbeitze) gebraucht wird. Als normaler Körperbestandtheil ist Antimon bisher nicht erkannt worden.

§. **364.** Unter den Wirkungen der Antimonpräparate, soweit sie überhaupt sicher im Körper resorbirt werden, steht die ekel- und brechenerregende obenan, minder wichtig für die uns vorliegenden Aufgaben sind die abführende und schweisstreibende Eigenschaft und die vermehrte Schleimabsonderung, die in Folge einer Affection der Schleimhäute des Magens, Darmes und der Luftwege bewirkt wird. Auf die 1868 von Nobiling ausgesprochenen Ansichten[3]) über die Wirkungsweise des Brechweinsteins und die Rolle, welche er dabei dem vorhandenen Kali zuertheilt, mache ich hier nur der Vollständigkeit halber aufmerksam. Beim Antimonchloride kommt die corrodirende Wirkung in Betracht, die einigermaassen mit derjenigen starker Mineralsäuren zusammenfällt. Von

---

[1]) Kautschuk mit Goldschwefel.

[2]) Von diesem Körper kommt im Handel häufig eine durch Ausschmelzen schwefelantimonhaltiger Gesteine gewonnene Sorte vor, welche grössere oder geringere Mengen von Schwefelarsen enthält. Ueberhaupt wird bei vielen Antimonpräparaten ein Gehalt an Arsen angetroffen.

[3]) Zeitschr. f. Biologie, Bd. 4, p. 40. Vergl. auch Buchheim und Eisenmenger a. a. O. und Radziejewski, Arch. f. Anat. u. Phys. Jg. 1871, p. 472.

Veränderungen, die bei Anwendung namentlich grösserer Mengen von Antimonpräparaten am Körper beobachtet werden, verdienen hier die Pusteln genannt zu werden, die nach äusserlicher Application, mitunter auch bei innerlicher Anwendung eintreten.

Bei Vergiftungen mit Antimonpräparaten beobachtet man oft Entzündungen und Geschwüre des Magens (Oesophagus, diffuse Röthung der portio cardiaca) und Darmes (Ileum). Die Hyperämie und Hepatisation der Lungen, von der Magendie spricht, fand Ackermann nicht bestätigt[1]). Saikowsky[2]) hat seine beim Arsen citirten Versuche auch auf Antimon ausgedehnt (Acidum stibicum und Liq. stibii). Beim Verfüttern von täglich $^1/_2$ — 1 Gramm des ersteren Präparates traten im Verlaufe von 14—19 Tagen ähnliche Fettablagerungen in der Leber (selten in Nieren und Herz) auf, als bei den Versuchen mit Arsen, aber geringere Gewichtszunahmen. Bei Benutzung von 0,05 — 0,1 Gramm Stibium chloratum war nach 4 — 5 Tagen die Intensität der Fettmetamorphose weit bedeutender. Hinsichtlich der Einzelheiten jener Arbeit verweise ich auf das Original[3]).

§. **365.** Die Form, in der die Antimonpräparate resorbirt werden, ist unbekannt; bei einzelnen überhaupt noch fraglich, ob sie zur Resorption kommen. Im Ganzen scheint das Antimon ebensowenig als Arsen Neigung zur Vereinigung mit den Albuminaten zu besitzen; wenigstens hat man bisher noch keine solcher Verbindungen dargestellt. Die löslichen Verbindungen des Antimons treten wie die des Arsens, wenn innerlich genommen, bald in den Harn über, so dass auch bei Antimonvergiftungen dieses Excret eine besondere Beachtung verdient; indessen erfolgt die vollständige Abscheidung auch hier ziemlich langsam[4]). In der Leber (und Lunge) kann man bei innerlicher Anwendung von Antimonpräparaten nach Jaillard einen Theil des Antimons zu finden hoffen, ebenso im Blute. Von besonderer Wichtigkeit für die gerichtliche Untersuchung auf Antimon sind der Darmtractus und, wenn Brechen erfolgte, die ausgebrochenen Massen.

§. **366.** Sehr grosse Schwierigkeit hat es für den Chemiker, Anhaltepunkte für die Beantwortung der Frage zu schaffen, unter welchen Umständen das Antimon, welches er bei einer gerichtlichen Untersuchung nachweisen konnte, in das Object gelangte, ob zufällig, ob als Medicament, oder in der Absicht eines Giftmordes; ebenso ob die Dosis, die in einen Körper gelangte, als tödlich oder nicht tödlich anzusehen ist[5]). Hat es auch hier allerdings keine

---

1) Vergl. Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 25, p. 531.

2) A. a. O.

3) A. a. O. und Centralblatt f. med. Wissensch. No. 23. 1865.

4) Vergl. Millon's und Laveran's Mitth. in der Comptes rendues. 21. p. 637. Ferner Bellini, dessen Publication in „Lo Sperimentale“ ich nur aus einem Referat des Jahresber. für Pharmacie, Bd. 2 (1868), p. 453 kenne.

5) So muss ich z. B. sagen, dass der in England vorgekommene Process

grosse Schwierigkeit zu ermitteln, wie viel Antimon noch vorhanden ist, so ist es doch oft aus äusserlichen Gründen nicht möglich festzustellen, wie viel ursprünglich vorhanden war, besonders dort, wo nicht alles Erbrochene und alle Excrete vorsichtig gesammelt und später analysirt werden konnten.

§. **367.** Auch das Antimon wird noch jahrelang in einer Leiche nachweisbar bleiben. Ein zufälliges Hineingelangen desselben in die Leichenreste ist weniger als beim Arsen zu befürchten.

§. **368.** Hinsichtlich der Abscheidung des Antimons aus organischen Gemengen ist dem bereits Mitgetheilten wenig Neues hinzuzufügen. Auch hier ist namentlich die Zerstörung mit chlorsaurem Kali zu empfehlen. Für dieselbe gelten die Vorsichtsmaassregeln, die schon §. 339. I angedeutet worden. Da die Lösung von Antimonchlorid beim Verdünnen mit Wasser leicht basisches Chlorid als weissen Niederschlag fallen lässt, so ist einem etwa dadurch zu erwartenden Verluste möglichst vorzubeugen. Das basische Chlorid löst sich in Weinsäuresolution.

§. **369.** Für die Lösungen des Antimons ist beachtenswerth, dass aus ihnen das Metall weit leichter durch Schwefelwasserstoff präcipitirt wird, als aus den Lösungen des Arsens dieses (wenigstens, wenn Arsensäure vorhanden); man darf sich aber durch das oben bezeichnete Verhalten des Antimonchlorides gegen Wasser nicht verleiten lassen, den Schwefelwasserstoff in zu saure Lösung zu bringen, weil dann die Fällung unvollständig bleibt. Das gefällte Schwefelantimon ist orange, es ist in Aetzammoniakflüssigkeit und Lösungen von saurem schwefligsaurem Natron fast unlöslich, in Schwefelalkalilösungen und Schwefelammonium löst es sich wie Schwefelarsen, in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löst es sich beim Erwärmen leicht. Wird Schwefelantimon oder eine andere Antimonverbindung mit Salpetersäure erhitzt, so erfolgt nur sehr partielle Lösung, ein grösserer Theil des Antimons bleibt als Antimonoxyd (antimonsaures Antimonoxyd) ungelöst zurück. Mit der hinreichenden Menge von salpetersaurem Alkalisalz oder einem Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Salz verpufft, werden das Antimon und seine Verbindungen in antimonsaures Salz verwandelt. Ist die Verpuffung mit Kalisalzen vorgenommen, so entsteht lösliches antimonsaures Kali, hat man dazu Natronsalz genommen, so bildet sich schwer lösliches antimonsaures Natron. Arsen giebt unter letzteren Umständen leicht lösliches Natronsalz. Will man bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung, bei der man Arsen neben Antimon vermuthet, jeden dieser Stoffe gesondert nachweisen, oder bei derselben von vorne herein Verwechslungen beider vermeiden, so kann man den zuerst erhaltenen Schwefelwasserstoffnieder-

---

Prichard, bei dem angebliche Vergiftung mit Brechweinstein zur Verhandlung kam, für mich manche unklare Seite hat und dass, wie der Thatbestand mir vorgelegen (allerdings nur in einem Excerpt der Wiener med. Wochenschr. 1865, p. 1072 und 1105) das Erkenntniss manche Angriffspunkte darbietet.

schlag mit Ammoniumcarbonat behandeln, das in diesem Gelöste (Arsensulfid) vom Ungelösten (Antimonsulfid) durch Filtration trennen, die Lösung des Arsensulfides zur Trockne bringen und wie früher gezeigt, mittelst salpetersaurem Natron verpuffen. Der Verpuffungsrückstand wird in warmem Wasser gelöst (weil dieses weniger löst als kaltes). Derjenige Theil von dem Verpuffungsrückstande, welcher hiebei ungelöst bleibt, kann später zu der Probe, in der Antimon vermuthet wird, genommen werden. Das im Ammoniak unlösliche Schwefelantimon wird ebenfalls mit salpetersaurem Natron oxydirt, das Oxydationsprodukt mit warmem Wasser ausgezogen. Was sich darin löst, kann der auf Arsen zu untersuchenden Masse beigegeben werden. Das in Wasser schwer lösliche antimonsaure Natron kann später in Schwefelsäure gelöst und im Apparate von Marsh wie arsenhaltige Stoffe geprüft werden, oder es kann, mit Cyankalium gemengt, durch Glühen im Porzellantiegel zu Metall reducirt werden, wobei indessen sehr kleine Mengen von Antimon durch Verdunstung verloren gehen. Das reducirte Antimon kann durch Wasser von den beigemengten Stoffen getrennt und weiter untersucht werden.

§. **370.** Was das Verhalten des Antimons im Marsh'schen Apparate betrifft, so gleicht dasselbe nach Thompson[1]), Pfaff[2]) und Anderen[3]) dem des Arsens. Auch das Antimon giebt unter gleichen Umständen wie das Arsen einen gasförmigen Antimonwasserstoff, der weiter unter ähnlichen Umständen wie der gasförmige Arsenwasserstoff zerlegt wird und einen Anflug von Antimon liefert. Angezündet verbrennt dieser Antimonwasserstoff mit grünlich weisser Flamme zu Antimonoxyd und Wasser. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff besteht darin, dass ersterer intensiven Knoblauchgeruch besitzt, letzterer geruchlos ist. Auch das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen Silberlösungen bietet Verschiedenheiten. Während Arsenwasserstoff Silber reducirt und sein Arsen in gelöst bleibende arsenige Säure umgewandelt wird, giebt Antimonwasserstoff einen braunen Niederschlag, wie man sagt, von Antimonsilber und in der Flüssigkeit findet sich kein Antimon[4]). Aus diesem Niederschlage kann man das Antimon durch Weinsäure in Lösung bringen. Schon dieser Umstand lässt mich an der bisherigen Annahme, dass Antimonsilber vorhanden, zweifeln. Ich halte den Niederschlag für ein Gemenge von Silber und Antimonoxyd.

Ueber die Unterschiede des Arsen- und Antimonspiegels ist bei

---

1) Journal f. prakt. Chem., Bd. 11, p. 369.

2) Poggendorff's Annal. f. Phys., Bd. 40, p. 339.

3) Vergl. Simon in Poggendorff's Annal. f. Phys., Bd. 42, p. 369, ferner Vogel Journal f. prakt. Chem., Bd. 13, p. 57, Buchner in dessen Repertor. f. Pharm. Bd. 63, p. 250, Meissner und Hankel im Journal f. prakt. Chem., Bd. 25, p. 243.

4) Vergl. hierüber auch Hoffmann in Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 115, p. 287, wo der Nachweis geliefert wird, dass diese Methode selbst zur quantitativen Bestimmung beider geeignet ist.

Gelegenheit des Arsens bereits das Nöthige mitgetheilt worden, so dass auf das dort Gesagte verwiesen werden kann (§. 359).

Ganz unstatthaft ist es, das Gasgemisch des Marsh'schen Apparates, in dem Antimon nachgewiesen werden soll, über Kali zu leiten. Festes Aetzkali zersetzt Antimonwasserstoff nach meinen Erfahrungen vollständig, während Arsenwasserstoff unzersetzt bleibt. Man kann diesen Umstand, wie ich mich überzeugt habe, sogar benutzen, um Arsenwasserstoff neben Antimonwasserstoff zu constatiren. Leitet man Antimonwasserstoff durch ein hinreichend langes Rohr mit erbsengrossen Kalistücken, so wird aller Antimonwasserstoff zersetzt; die Kalistücke nehmen eine dunkel metallglänzende Oberfläche an. Gleichzeitig vorhandener Arsenwasserstoff geht unabsorbirt durch und liefert später in der glühenden Glasröhre den ihm zukommenden Beschlag.

Antimonwasserstoff ist überhaupt weit mehr zur Zersetzung geneigt, als Arsenwasserstoff und es liefert deshalb der Marsh'sche Apparat das Antimon lange nicht so vollständig, als das Arsen[1]). Goldchlorid wird von Antimonwasserstoff weit schneller als von Arsenwasserstoff reducirt; auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, ebenso Kalilauge[2]).

§. **371.** Von **Reactionen** des Antimons sind noch Folgende hervorzuheben. Man bereitet, um sie anzustellen, am Besten eine Lösung von reducirtem Antimon in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und entfernt später durch vorsichtiges Erwärmen die Salpetersäure wieder. Wenn man direkt das Schwefelantimon in Salzsäure gelöst hat, so muss jedenfalls für die in 2 und 3 genannten Proben so lange erhitzt werden, bis aller Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden.

1) Zunächst ist noch einmal an die orange Farbe des durch Schwefelwasserstoff aus den sauren Lösungen des Antimons und seiner Verbindungen gefällten Schwefelantimon zu erinnern. Mag dasselbe aus Lösungen dargestellt sein, die antimonige Säure (Antimonoxyd) oder solchen, die Antimonsäure enthielten, es wird dieser Niederschlag als dreifach Schwefelantimon betrachtet werden können, dem aber in letzterem Falle freier Schwefel und — falls bei Gegenwart von Weinsäure gefällt wurde — etwas Supersulfid beigemengt sind. Auch bei der Fällung des Schwefelantimons ist es rathsam, Gegenwart von Salpetersäure, Chlorsäure und anderen oxydirenden Stoffen zu vermeiden. Die Löslichkeitsverhältnisse des Schwefelantimons, soweit sie hier von Wichtigkeit sind, wurden bereits früher besprochen. Hier will ich noch besonders darauf hinweisen, dass beim Erhitzen von Schwefelantimon oder dessen, durch Einwirkung warmer Salpetersäure gewonnenen, Oxydationsprodukten mit Cyankalium (vide Arsen §. 360) sowohl an der Luft wie im Strome von Kohlensäure

---

[1]) Der schwarze antimonhaltige Absatz, welcher sich im Apparate von Marsh aus der Flüssigkeit abscheidet, muss später abfiltrirt und auf Antimon weiter geprüft werden.

[2]) Vergl. Himmelmann im Apotheker. Jahrg. 1867, p. 327.

(§. 358 Fresenius-Babo'sche Nachweisungsmethode) kein Antimon verflüchtigt wird, also auch kein Antimonbeschlag entsteht. Dagegen verflüchtigt sich beim Erhitzen des Metalles oder eines Gemisches von Schwefelantimon oder Antimonoxyd oder Antimonsäure mit Cyankalium im Strome von Wasserstoff, also auch dort, wo nach der Berzelius-Duflos-Hirsch'schen Methode das Arsen nachgewiesen werden soll, wenigstens ein Theil des Antimons und bildet an den kälteren Theilen des Apparates einen Anflug, der mit dem Arsenbeschlag verwechselt werden könnte.

Bei dem Reductionsversuche mit Kohle im Glasröhrchen, wie er (§. 360) für Arsen beschrieben worden, erfolgt kein Beschlag von Antimon, ebenso nicht beim Erhitzen mit Cyankalium oder oxalsaurem Natron (Zwenger's Versuch). Dagegen glaube ich, die beim Arsen beschriebene Reductionsmethode Zwenger's empfehlen zu können, um das Antimon, welches man später, in Salzsäure gelöst, für die Identitätsreactionen anwenden will, aus seinen Verbindungen zu reduciren. Man hat hiebei den Vortheil, dass durch Verflüchtigung keine Spur des Antimons verloren gehen kann. Der dort nach hinreichend langem und starkem Erhitzen bleibende Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, das ungelöst bleibende Antimon genügend ausgewaschen [1]) und dann weiter verarbeitet. Schwefelantimon wird übrigens, wie ich mich überzeugte, auch durch oxalsaures Natron nicht vollständig zu Metall reducirt. Laugt man den Rückstand nach der Reduction mit Wasser aus, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, so fällt reichlich orange Schwefelantimon. Man würde deshalb gut thun, vor der Behandlung mit dem Oxalate das Schwefelantimon mit concentrirter Salpetersäure zu oxydiren.

2) Die salzsaure Lösung des Antimons giebt ferner, wenn sie nicht allzuviel freie Säure enthält, mit der genügenden Menge Wasser verdünnt, einen weissen Niederschlag von basischem Chlorid (Algarothpulver). Letzterer löst sich wiederum leicht in Weinsäure und das Antimon wird auch aus dieser Lösung mittelst Schwefelwasserstoff orange gefällt.

3) Eine Probe der, auf die eine oder andere Weise erhaltenen salzsauren Lösung des Antimons wird vorsichtig soweit abgedampft, bis der grösste Theil der überschüssigen Säure (nicht alle) entfernt ist. Der flüssige Rückstand wird in eine flache Platinschale, am Besten in die Höhlung eines Platindeckels gegossen, nachdem letzterer vorher blank geputzt worden. Legt man in die Flüssigkeit dann ein Stück Zink (oder Magnesium), so schlägt sich, aus concentrirten Lösungen sogleich, aus verdünnten nach einiger Zeit, eine braune Schicht von Antimon [2]) auf dem Platin nieder. Bei concentrirteren Lösungen entsteht ausserdem noch ein braunschwarzer oder schwarzer Niederschlag von Antimon. 0,00005 Gramm Antimon in

---

[1]) Da das Metall sich leicht absetzt, so ist hier wie in all solchen Fällen zu empfehlen, das Filtriren zu vermeiden und die Trennung von der Flüssigkeit durch Decantiren zu bewerkstelligen.

[2]) Ueber die Beschaffenheit dieses Antimons siehe auch Böttger im Ch. Ctrbl. Jahrg. 3, p. 519.

1 CC. Flüssigkeit (mit etwa 2 Tropfen freier Salzsäure) lieferte Fresenius, von dem diese Methode herrührt, nach $^{1}/_{4}$ Stunde noch deutliche Reactionen. Die Grenze scheint bei Verdünnungen von 1 : 30000 zu liegen[1]).

Neben Salzsäure dürfen auch andere Säuren zugegen sein, aber keine Salpetersäure. Gegenwart von Antimonsäure oder des ihr entsprechenden Superchlorides beeinträchtigt die Reaction nicht. Zinnchlorür giebt unter ähnlichen Umständen zwar auch einen Ueberzug von Zinn, indessen ist derselbe grau, nicht braunschwarz. Er ist ferner in Salzsäure, besonders etwas erwärmter, leicht löslich, während der Antimonniederschlag sowohl in kalter, als (bei kurzer Einwirkung) kochender Salzsäure unlöslich ist. Sind Zinn und Antimon miteinander vorhanden, so ist der Niederschlag weniger dunkel braunschwarz und es scheint die Gegenwart des Zinns die Empfindlichkeit der Reaction zu vermehren.

Ein solcher Niederschlag aus Zinn und Antimon giebt das Zinn an kalte Salzsäure, das Antimon aber erst an ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure ab. Arsenverbindungen werden unter gleichen Umständen theilweise in Arsen (festen Arsenwasserstoff), theilweise in Arsenwasserstoffgas verwandelt, letzteres entweicht, ersteres legt sich nicht an das Platin, sondern an das Zink oder es schwimmt in Flocken in der Flüssigkeit. Sind Arsen und Antimon neben einander anwesend, so verursacht ersteres keine Störung.

Ueber das Verhalten der Antimonpräparate bei dem elektrolytischen Versuche Bloxam's siehe diesen (§. 358). Andere Reactionen des Antimons wurden schon beim Arsen besprochen (§. 360).

§. 372. Hat man Antimon constatirt, so ist als Corpus delicti ein Antimonspiegel und eine Probe Schwefelantimon einzureichen.

§. 373. Von den Eigenschaften des Antimons und seiner wichtigeren Verbindungen mögen folgende hervorgehoben werden:

Metallisches Antimon (Antimonium, Stibium) ist ausgezeichnet durch silberweisse Farbe, bedeutenden Metallglanz und grob krystallinisches Gefüge. Es krystallisirt in Rhomboëdern, ist hart und so spröde, dass es leicht in Pulver verwandelt werden kann. Sein spec. Gewicht ist gleich 6,712. Bei 425° C. schmilzt es, bei starker Rothgluth verflüchtigt es sich. In sauerstofffreier Luft (Wasserstoff) bleibt es dabei unverändert, in sauerstoffhaltiger Luft oxydirt es sich zu weissem Antimonoxyd. Geschieht das Erhitzen vor dem Löthrohre auf Kohle, so sieht man diese sich mit weit verbreitetem, weissem Beschlage überziehen. Die sich bildenden Dämpfe sind, wenn das Antimon frei von Arsen war, geruchlos.

Das Antimon wird von kalter concentrirter Salzsäure, ebenso von verdünnter und auch von concentrirter kalter Schwefelsäure nicht angegriffen. Concentrirte heisse Salzsäure löst fein vertheiltes Antimon zu Chlorid, concentrirte heisse Schwefelsäure löst es (aber sehr schwer) zu schwefelsaurem Antimonoxyd. Salpetersäure oxydirt das Antimon, lässt aber den grössten Theil des Oxydationsproduktes ungelöst als weisses Pulver zurück. Dieses letztere ist, je nachdem die Säure verdünnter oder concentrirter war, entweder reines Antimonoxyd, oder ein Gemisch (Verbindung) desselben mit Antimonsäure. Königswasser löst leicht.

---

[1]) Vergl. Fresenius in der Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. I, p. 443, auch Fresenius „Anleitung zur qualitat. Analyse“.

Chlor (Salzsäure und chlorsaures Kali), Brom, Jod wirken heftig auf Antimon, indem sie resp. Chlorid (Superchlorid bei Anwendung von trocknem Chlor und Ueberschuss desselben), Bromid oder Jodid bilden. Schwefel verbindet sich beim Erwärmen mit Antimon zu dreifach Schwefelantimon.

Salpetersaure und chlorsaure Salze, mit Antimon gemengt und erhitzt, geben antimonsaures Salz.

Metallisches Antimon wird zu einigen Legirungen (Schriftletternmetall, Zapfenlagermetall etc.) verarbeitet. Mehrmals ist auch vor dem Gebrauche von Löffeln etc. gewarnt worden, die aus einer Legirung von Blei und Antimon bestehen[1]). (Trinkbecher aus Antimonmetall, sog. pocula emetica. — Pilulae aeternae.)

Wären metallisches Antimon oder graues Schwefelantimon im Objecte einer chemischen Untersuchung vorhanden, so würde man sie durch Schlemmen abtrennen können.

Antimonoxyd (antimonige Säure, Stibium oder Antimonium oxydatum album) stellt eine weisse krystallinische Substanz dar, die, wie die arsenige Säure dimorph ist und mit den beiden Formen dieser Isomorphie zeigt, wobei indessen zu bemerken, dass beim Antimonoxyde die prismatische die häufiger vorkommende Form ist. Das Oxyd kommt auch amorph vor. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt ziemlich leicht, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist erst bei weit höherer Temperatur flüchtig, als arsenige Säure. Kohle, Cyankalium, oxalsaure Salze und Wasserstoff reduciren das Antimonoxyd zu Metall, doch ist das letztere weit schwieriger zu verflüchtigen als Arsen. Mit Schwefelantimon lässt sich Antimonoxyd in allen Verhältnissen zusammenschmelzen (Vitrum antimonii etc.).

Antimonoxyd ist in Wasser sehr wenig löslich, es wirkt nicht auf Lackmus. Salzsäure und Weinsäure lösen es, Salpetersäure nimmt nur Spuren auf. Mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, bildet es antimonigsaures Kali, welches aber durch Wasser unter Abscheidung der antimonigen Säure zerlegt wird. Mit salpetersauren Salzen geschmolzen, giebt es antimonsaures Salz.

Ausser den schon früher besprochenen Reactionen sind noch folgende bemerkenswerth:

Kali und kohlensaures Kali bringen in den Lösungen des Antimonoxydes (in Salzsäure) weisse Niederschläge hervor, die sich im grösseren Ueberschusse des Lösungsmittels lösen. Aus den Lösungen in kohlensaurem Kali wird allmählig Antimonoxyd abgeschieden.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen weiss und lösen den Niederschlag nicht wieder.

Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist und allmählig blau wird.

Folgende, von Bunsen und Rose gegebene, Reactionen können dazu dienen, das Antimonoxyd von Antimonsäure zu unterscheiden. Antimonoxyd wird in Wasser suspendirt, die Flüssigkeit auf eine Porzellanplatte getröpfelt und verdunstet, dann der noch warme Rückstand mit einem Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak befeuchtet; es entsteht ein schwarzer Flecken von Silberoxydul. Ebenso giebt eine Lösung von Antimonoxyd in Kali mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen in Ammoniakliquor unlöslichen Niederschlag von Silberoxydul. Antimonsäure giebt diese Reactionen nicht. Goldlösungen und die Lösungen von übermangansauren Salzen werden durch Antimonoxyd reducirt; man verwendet zu diesen Versuchen eine Lösung in Salzsäure. Antimonsäure reducirt Goldlösung etc. nicht.

Unterschwefligsaures Natron fällt aus schwach salzsaurer Lösung des Oxydes rothen Niederschlag (Antimonzinnober).

---

[1]) Z. B. Berliner klin. Wochenschr. Jahrg. 1865, No. 37, p. 378.

Brechweinstein (Tartarus emeticus, T. stibiatus, Stibio-kali tartaricum) krystallisirt in farblos-durchsichtigen Rhomben-Octaëdern und Combination derselben; er ist in etwa 15 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers löslich. Die wässrige Lösung schmeckt süsslich-metallisch; sie zersetzt sich mit der Zeit unter Abscheidung eines weisslichen Pulvers. Alkohol präcipitirt das Salz aus seiner Lösung. Trocken erhitzt, bräunt sich der Brechweinstein, stösst anfangs Wasser, dann nach Karamel riechende Dämpfe aus und hinterlässt schliesslich eine kohlige Masse, aus der Wasser kohlensaures Kali auszieht. Zeigt sich bei stärkerem Erhitzen ein Geruch nach Knoblauch, so war der Brechweinstein mit Arsen verunreinigt. Für dieses Salz sind als specifische Reactionen anzuführen:

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen Anfangs nichts, später Antimonoxyd unvollständig.

Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken weissen, im Ueberschusse des Lösungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Salzsäure giebt weissen, im Ueberschusse leicht löslichen Niederschlag,

Gelbes Blutlaugensalz keine Fällung.

Gerbsäure fällt voluminösen gelblichen Niederschlag.

Eisenchlorid bringt nach Claus[1]) in verdünnter Lösung einen gelben Niederschlag hervor, der sich im Ueberschusse der Eisenchloridlösung löst. Setzt man weniger der letzteren hinzu, als zu völliger Lösung des ursprünglich entstandenen Niederschlages nothwendig ist, so wird der Niederschlag gallertartig. In concentrirteren Lösungen entsteht nur gelbe Färbung (Unterschied von den übrigen officinellen Antimonpräparaten).

Schwefelwasserstoff verursacht nur orange Färbung. Ein Niederschlag entsteht erst auf Zusatz von Salzsäure.

Officinelle Präparte, die, wie z. B. der Kermes minerale, der Crocus Antimonii, das Vitrum Antimonii, das Antimonium diaphoreticum etc., Antimonoxyd enthalten, geben dieses bei einer Digestion an Weinsäurelösung ab.

Als Cinis Antimonii wird ein durch Verbrennen von Antimon oder Schwefelantimon an der Luft dargestelltes unreines antimonsaures Antimonoxyd bezeichnet, dem beigemengtes metallisches Antimon oder Schwefelantimon die graue Farbe ertheilt.

Stibium oxydatum griseum (graues Antimonoxyd) wird durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf gepulvertes Antimon erzielt. Es enthält etwas unoxydirtes Antimon.

Als Antimonium diaphoreticum bezeichnet man durch Verpuffen von Antimon oder Schwefelantimon mit Salpeter erzielte Substanzen, deren Zusammensetzung je nach der Menge des angewendeten Salpeters wechselt. Im Wesentlichen enthält das Präparat Antimonoxyd, antimonsaures Kali, unzersetzten Salpeter und salpetrigsaures Kali (resp. schwefelsaures Kali). Durch Auskochen mit Wasser entfernt man die löslichen Gemengtheile und stellt sich das Antimonium diaphoreticum ablutum (fälschlich auch Antimonium oxydatum album genannt) dar.

Das Dreifach-Schwefelantimon (Antimonium crudum) ist die am weitesten in der Natur verbreitete Antimonverbindung und dient vorzugsweise als Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Antimonverbindungen. Es findet sich (als Grauspiessglanzerz) meistentheils in strahlig krystallinischen, graumetallglänzenden Massen, die ein graphitfarbenes Pulver geben. Sein spec. Gew. ist in diesem Zustande = 4,62. Ausserdem wird es im amorphen Zustande häufiger (unter dem Namen Kermes minerale, Stibium sulfuratum rubeum etc. und zwar mit Antimonoxyd gemengt) angewendet; es hat in diesem rothbraune oder roth-

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 1, p. 301.

orange Farbe; auch der durch Schwefelwasserstoff in Antimonoxydlösungen entstehende Niederschlag ist amorphes dreifach Schwefelantimon,

Beide Formen des Schwefelantimons sind bei erhöhter Temperatur schmelzbar, sie verbrennen an der Luft zu Antimonoxyd (antimonsaurem Antimonoxyd) und schwefliger Säure. Durch Wasserstoff werden sie in der Hitze vollständig, durch Cyankalium und oxalsaures Natron beim Erhitzen unvollständig reducirt. In Wasser sind beide unlöslich. Concentrirte heisse Salzsäure, ebenso Königswasser lösen sie, erstere unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, welches durch Bleipapier (schwarze Färbung) oder durch ein Papier, welches man mit frisch bereiteter Lösung von Nitroprussidnatrium in verdünntem Aetzammoniak getränkt hat und welches man in das zu untersuchende Gas bringt, erkannt wird (violette Färbung). Salpetersäure oxydirt, löst aber vom entstehenden Oxyde nur wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst zu schwefelsaurem Antimonoxyd. Kochende Lösungen von Alkalihydraten oder kohlensauren Alkalien lösen in der Hitze das Schwefelantimon (krystallisirtes schwer, amorphes leicht), die Lösung giebt beim Erkalten einen Niederschlag von Kermes. Mit Alkalihydraten oder kohlensaurem Alkali lässt es sich zusammenschmelzen, indem Sulfosalz und antimonigsaures Salz entsteht (Hepar Antimonii). Ammoniakliquor löst fast gar nicht, man kann dadurch einen eventuellen Gehalt von Schwefelarsen ausziehen. Die übrigen Eigenschaften, soweit sie hier bemerkenswerth, wurden bereits früher besprochen.

Das Fünffach-Schwefelantimon wird unter dem Namen Goldschwefel (Sulfur auratum Antimonii, Sulfur stibiatum aurantiacum) in der Medicin angewendet. Es ist ein durch Fällen aus gewissen Sulfosalzen des Fünffach-Schwefelantimons mittelst Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure dargestelltes amorphes, orange gefärbtes Pulver, aus dem Schwefelkohlenstoff 2 Atome Schwefel auszieht und welches deshalb auch als Gemenge von Dreifach-Schwefelantimon mit Schwefel betrachtet wird[1]). In Wasser ist es unlöslich, wird aber von demselben allmählig zersetzt, indem etwas Antimonoxyd entsteht. Beim Erhitzen entlässt es einen Theil des Schwefels. In den meisten chemischen Reactionen stimmt das Präparat mit den vorigen überein.

Calcaria sulfurato-stibiata ist das Sulfosalz des Calciums mit Fünffach-Schwefelantimon. Es ist wie alle Sulfosalze (Schlippe's Salz) des Antimons dadurch ausgezeichnet, dass es, mit Salzsäure versetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff einen orange Niederschlag von Sulfuraurat giebt.

Antimonchlorid (Butyrum Antimonii) bildet eine fast farblose, krystallinische Masse von Butterconsistenz, die bei 73^0 schmilzt und gegen 223^0 siedet. Es dunstet an feuchter Luft Salzsäure ab und geht in basisches Chlorid über, zersetzt sich mit Wasser, indem ein weisser Niederschlag von basischem Chlorid, Algarothpulver, fällt. In Salzsäure löst es sich zu farbloser oder gelblicher Flüssigkeit (Liquor stibii chlorati oder muriatici der Pharmacopöen), welche Lösung, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthält, ebenfalls durch Wasser zersetzt wird und basisches Chlorid fallen lässt. Beim Kochen des Liquor stibii chlorati kann sich etwas Chlorid verflüchtigen. Die sonstigen Reactionen stimmen mit denen des Antimonoxydes überein, abgesehen von dem Chlorgehalte.

§. 374. Die quantitative Bestimmung des Antimons geschieht für die hier zu berücksichtigenden Zwecke am Besten in Form des Dreifach-Schwefelantimons, wobei die beim Arsen besprochenen Manipulationen und Vorsichtsmaassregeln anzuwenden sind. Die Fällung des Sulfurets erfolgt gewöhnlich aus der salzsauren Lösung, die man, wenn sie mit Wasser verdünnt werden soll, zuvor mit etwas Weinsäure versetzt. Ein Erhitzen

---

[1]) H. Rose in Poggendorff's Annal. d. Phys. u. Chem., Bd. 107, p. 186. Vergl. auch Buchner's Repert., Bd. 9, p. 266.

der Chlorürlösung bis zum Kochen lässt den Niederschlag körnig werden, so dass er leicht ausgewaschen werden kann, dasselbe muss aber ganz langsam erfolgen, da sonst etwas Chlorür durch Verflüchtigung verloren geht. Etwas beigemengter Schwefel kann aus dem Niederschlage durch Schwefelkohlenstoff (wie beim Arsen) entfernt werden. Besser ist es, namentlich da auch durch Erhitzen bei 100° C. nicht leicht alles Wasser entfernt werden kann, den Niederschlag zu trocknen, vom Filter abzukratzen, in einem Porzellanschiffchen in eineGlasröhre zu bringen und im Kohlensäurestrome so lange zu erhitzen, bis kein Verlust mehr stattfindet. Dass der Rückstand keinen Schwefel mehr enthält, ersieht man daraus, dass derselbe in Salzsäure völlig löslich ist. Nach Bunsen[1]) ist es vortheilhaft, das Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd überzuführen und als solches zu wägen. Man erreicht dies durch Erhitzen mit dem 30—50fachen Gewichte (gelben) Quecksilberoxydes im Porzellantiegel. Man erwärmt, bis die Entwickelung grauer Dämpfe sich zeigt, mässigt dann die Hitze, so dass allmählig das Quecksilber abdunstet. Die letzten Spuren des Quecksilberoxydes entfernt man endlich über der Gebläselampe. 100 Theile Dreifach-Schwefelantimon enthalten 71,47 Theile Antimon. 100 Theile antimonsauren Antimonoxydes enthalten 78,98 Th. Antimon.

Zinn.

§. 375. Die Aufnahme dieses Metalles in unseren Text motivirt sich von zwei Gesichtspunkten aus. Zunächst weil in der That einige seiner Präparate, z. B. das sogenannte Zinnsalz (Zinnchlorür), eine bedeutende technische Verwendung finden, wodurch Gelegenheit geboten wird, zu zufälligen Vergiftungen. Dann aber namentlich auch deshalb, weil Geräthe aus Zinn oder dessen Legirungen, auch mit Zinn überzogene Metallapparate häufig in den Wirthschaften angewendet werden, trotzdem das Metall und manche seiner Legirungen im chemischen Sinne nicht so indifferent sind, als man für gewöhnlich annehmen möchte. Allerdings kommt bei der sanitätspolizeilichen Beurtheilung von sogenannten Zinngeräthen auch der Bleigehalt, den sie meistens besitzen, in Betracht. Ich will hier zunächst auf sehr bleireiche Legirungen hinweisen, aus denen man in diesem Augenblicke im Handel Thee-, Ess- und Vorlegelöffel antrifft[2]). Auch das Stanniol, wie man es im Verkehre findet, ist durchaus nicht reines Zinn, sondern enthält oft bis 88 % Blei[3]).

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 106, p. 3, woselbst auch die Vorsichtsmaassregeln nachzusehen sind, die man einzuhalten hat, falls man im Platintiegel die Reduction ausführen will.

2) Vergl. Berliner klin. Wochenschr. 1865, Nr. 37, p. 378. Ueber eine Vergiftung mit Aepfeln, welche in einem, mit bleihaltigen Zinn überzogenen Gefässe aufbewahrt waren, ist nachzulesen Med. and surg. Report. Jahrg. 1868, p. 116.

3) The chemical News. Jahrg. 1862.

Ganz besonders ist auch auf die mancherlei Uebereinstimmungen aufmerksam zu machen, die sich in den chemischen Reactionen des Zinns einerseits und des Arsens und Antimons andrerseits zeigen. Auch sie machen eine Besprechung dieses Gegenstandes nothwendig.

§. **376.** Die Wirkungen der Zinnpräparate auf den thierischen Körper sind noch verhältnissmässig wenig bekannt[1]). Im Ganzen ist darüber zu referiren, dass nach Orfila u. A. das lösliche Zinnchlorür schon in sehr kleinen Dosen nicht unwesentliche Veränderungen in den Geweben hervorruft, die eine nicht geringe Uebereinstimmung mit der Wirkung des Aetzsublimates erkennen lassen. Auch andere lösliche Verbindungen des Zinns, ferner die Oxyde (Cinis Stanni) (diese aber gewiss erst in grösseren Dosen) sollen ähnlich wirken. Als eine heftig wirkende Substanz ist das früher hie und da als Aetzmittel benutzte Zinnchlorid (Liquor oder Spiritus fumans Libavii) zu nennen, welches, wie auch seine Doppelverbindung mit Chlorammonium — Pinksalz genannt —, ferner zinnsaures Natron und Zinnoxydul-Natron in der Färberei, namentlich auch neuerdings bei der Fabrikation von Anilinfarben Anwendung gefunden haben. Bei ersterem combinirt sich die Wirkung des Zinns mit derjenigen des Chlors. Dass das zum Bronziren, früher auch als Wurmmittel, angewendete krystallinische Zinnsulfid oder seine neuerdings als Malerfarbe empfohlene amorphe Modification im Körper zur Lösung gelangen, ist wohl sehr unwahrscheinlich. Unter den normalen Körperbestandtheilen wird Zinn nicht genannt.

§. **377.** Für die Abscheidung des Zinns aus organischen Gemengen, die Zerstörung der organischen Substanzen, die Fällung durch Schwefelwasserstoff etc. ist dem für Arsen und Antimon Gesagten nichts Wesentliches hinzuzufügen. In der Lösung, die man bei Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali erhält, kann Zinnchlorid angenommen werden, erhitzt man diese auch nur im Wasserbade, so ist dennoch geringe Verflüchtigung von Zinnchlorid zu befürchten. Aus diesem Grunde schlug ich bereits früher (§. 339) Erhitzen in einer mit Vorlage versehenen Retorte vor. Der Niederschlag von Zinnsulfid, welchen wir mit Schwefelwasserstoff in einer durch Zerstören mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit hervorbringen, ist blassgelb, ähnlich dem unter solchen Umständen entstehenden Niederschlage von Arsen. Das Zinnsulfid ist wie das Antimonsulfid in Ammoniak und in den Lösungen von kohlensaurem Ammoniak und von saurem schwefligsaurem Natron unlöslich, löslich dagegen in Schwefelammonium und Schwefelalkalien. Man kann

---

[1]) Vergl. Poumet in den Annal. d'hyg. publ. Jahrg. 1845 Juillet et Octob., besonders auch Gobley ib. Sér. II, Nr. 61. Janv. 1869, p. 237. Orfila „Lehrbuch der Toxikologie", in welchem eine Vergiftung am Menschen, allerdings ohne tödtlichen Ausgang, mitgetheilt wird. Christison spricht von einer tödlich ausgehenden Selbstvergiftung („A treatise of poisons"). Ein nicht ganz aufgeklärter Fall, bei dem auf zinnernem Teller feucht gewordenes Kochsalz gewirkt haben soll, wird von Meinel in der Deutschen Klinik, Jahrg. 1851, erzählt.

daher die Trennung vom Arsensulfid mit Ammoniak wie beim Antimon vornehmen. Das gelbe Schwefelzinn wird durch Cyankalium wie Schwefelantimon und Schwefelarsen partiell zu Metall reducirt, da aber das entstehende Zinnmetall sehr schwer flüchtig ist, so hat man bei Ausführung des Versuches im Glasröhrchen keinerlei Anflug wie beim Arsen zu erwarten, und selbst bei Ausführung der Reduction in einem Porzellantiegel auf der einfachen Weingeistlampe braucht man kaum eine Verflüchtigung des Metalles zu befürchten. Das reducirte, durch Wasser von den sonstigen Bestandtheilen des Schmelzrückstandes befreite Zinn ist in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration schon in der Kälte, leicht bei vorsichtigem Erwärmen, löslich und unterscheidet sich hiedurch vom Antimon. Das Zinn fliesst leicht zu Tropfen zusammen, die man nach dem Auslaugen der Schmelze findet und von denen man eine Probe als Corpus delicti aufbewahren kann. Im Achatmörser verrieben, müssen sie sich zu glänzenden Flittern abplatten lassen. Wie das Schwefelantimon, unterscheidet sich auch das gelbe Schwefelzinn vom Schwefelarsen dadurch, dass es in Salzsäure löslich ist. Kochende Oxalsäureresolution löst gleichfalls (während sie das Sulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in weisses unlösliches Oxalat umwandelt). Arsensulfür wird von conc. heisser Oxalsäurelösung äusserst langsam, Antimonsulfür etwas schneller gelöst, beide werden aber durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung völlig wieder präcipitirt, was bei den Lösungen des Zinns in dieser Säure nicht der Fall ist. Salpetersäure oxydirt sowohl das Schwefelzinn wie Zinnmetall zu Zinnoxyd, welches wie das Antimonoxyd weiss und in Salpetersäure fast unlöslich ist. Mit salpetersauren Salzen ganz in derselben Weise, wie das beim Arsen beschrieben, zusammengeschmolzen, verwandelt sich das Schwefelzinn in zinnsaures Salz. Nimmt man zu diesem Zwecke salpetersaures Natron, so entsteht ein zinnsaures Natron, welches hinsichtlich der Schwerlöslichkeit in Wasser mit dem antimonsauren Natron übereinstimmt und gerade wie dieses benutzt werden kann, um Zinn von Arsen zu trennen (es ist ebenfalls in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem). Die schwefelsaure Lösung des zinnsauren Natrons giebt ebensowenig wie irgend eine (antimon- und arsenfreie) lösliche Verbindung des Zinns im Apparate von Marsh Reactionen, wie sie für Arsen und Antimon charakteristisch sind. Wir erkennen einfach, dass unter Einfluss des Wasserstoffs eine Reduction der Zinnverbindung zu fein vertheiltem Metall erfolgt; ein Analogon des flüchtigen Arsenwasserstoffs entsteht unter diesen Umständen nicht. Zinnsaure Salze, auch Zinnsäure (Zinnoxyd) werden durch Cyankalium ebenfalls zu Metall reducirt, da aber dieses nicht flüchtig, selbst nicht im Strome von Wasserstoff, so ist bei Anstellung des Fresenius-Babo'schen Versuches keine Verwechslung mit Arsen möglich. Wären Zinn und Arsen zusammen im Marsh'schen Apparate vorhanden, so würde wenigstens immer ein Theil des Arsens als Arsen-

wasserstoff verflüchtigt werden. Kleine Mengen von Antimon sollen aber nicht als Antimonwasserstoff entweichen[1]).

Hat man in der Erwartung, Arsen zu finden, eine zinnhaltige Lösung in den Marsh'schen Apparat gebracht, so lässt sich später das hier abgeschiedene Zinn von den Zinkstückchen abtrennen und, wie auch das durch Cyankalium reducirte, in Salzsäure gelöst, weiter untersuchen. Man hat sich hiebei aber daran zu erinnern, dass unter solchen Umständen das Zinn nur als Chlorür, d. h. der dem Zinnoxydul analogen Verbindung gelöst wird und dass dieses in einzelnen Reactionen von dem Zinnoxyde und den ihm analogen Verbindungen abweicht. Hat man geradeswegs die Absicht, Zinn aus einer Lösung abzuscheiden, so ist es gut, das Zink durch Magnesium zu ersetzen, da die Salze dieses wohl in den seltensten Fällen selbst bei einer gerichtlichen Untersuchung zu berücksichtigen sind.

§. **378.** Mit der auf die eine oder andere Weise erzielten Salzsäurelösung des Zinns kann man, nachdem man sie durch Abdampfen im Wasserbade (wobei kein Zinnchlorür verflüchtigt wird) von überschüssiger Säure befreit und wieder gelöst hat, folgende Identitätsreactionen vornehmen:

1) Eine kleine Probe wird mit Schwefelwasserstoff versetzt; es muss ein kaffeebrauner Niederschlag von Zinnsulfür entstehen. Dieser Niederschlag ist, nachdem er ausgewaschen worden, in farblosem Schwefelammonium unlöslich, in gelbem[2]) löslich. Hat man eine Probe der Zinnsalzlösung vorher mit wenig Tropfen Salpetersäure erhitzt und fügt dann Schwefelwasserstoff hinzu, so entsteht sogleich ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid; derselbe Niederschlag bildet sich in Lösungen zinnsaurer Salze. Der (gelbe) Niederschlag ist auch in farblosem Schwefelammonium löslich. Um Zinn von Antimon zu unterscheiden, kann man nach Tookey[3]) das verschiedene Verhalten des Zinnsulfürs und Antimonsulfides gegen Salzsäuregas benutzen. Lässt man letzteres in einer Röhre bei erhöhter Temperatur auf die Sulfurete wirken, so wird Antimonchlorid verflüchtigt; Zinnchlorür kann bis zum Schmelzen erhitzt werden, ohne sich zu verflüchtigen.

2) Eine kleine Probe wird zu einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid gebracht. Es muss anfangs ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür entstehen, der aber bald grau wird, indem dieses zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Hat man zu wenig der Zinnchlorür-Lösung angewendet, so wird es natürlich nur zur Abschei-

---

[1]) Vergl. Morin's und Millon's Mittheilungen über Prüfung des Zinns auf fremde Metalle aus dem Journ. de Pharm. et de Chim. T. 42, p. 449, im Auszuge mitgetheilt in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, p. 440.

[2]) Hat man dieses gerade nicht vorräthig, so stellt man sich dasselbe dar, indem man etwas farbloses Schwefelammonium mit gewaschenen Schwefelblumen erwärmt und die gelbe Flüssigkeit vom überschüssig zugesetzten Schwefel abfiltrirt oder abgiesst.

[3]) Dingler's polyt. Journal, Bd. 170, p. 436.

dung des weissen Quecksilberchlorürs kommen. Ein neuer Zusatz weniger Tropfen der Zinnlösung vollendet dann die Reduction. Kupferchlorid wird zu weissem Chlorür umgewandelt.

3) Eine andere Probe zu sehr verdünnter neutraler Goldchloridlösung gesetzt, reducirt diese. Die Reduction wird an der Bildung eines rothbraunen oder violettbraunen Niederschlages erkannt. Platinchlorid wird zu dunkelbraunrothem Chlorür reducirt. Sowohl diese, wie die unter voriger Nummer genannten Proben können selbstverständlich nicht bei Anwendungen von Zinnoxydlösungen erwartet werden.

4) Eine kleine Probe von Zinnchlorür fällt aus der braunen Mischung von Lösungen des reinen Eisenchlorides mit rothem Blutlaugensalz blauen Niederschlag von Berlinerblau. Die in 2, 3 und 4 bezeichneten Reactionen theilt übrigens das Zinnchlorür mit manchen anderen reducirenden Stoffen.

5) Eine Probe wird mit wenig Salzsäure angesäuert, in eine Platinschale oder in die Höhlung eines Platintiegeldeckels gebracht, zugleich ein erbsengrosses Stück Zink in die Flüssigkeit gelegt. Die Erscheinungen, welche hier beobachtet werden, sind schon beim Antimon besprochen (§. 371. 3), ebendort sind auch die Unterschiede des so reducirten Zinns und des auf gleiche Weise abgeschiedenen Antimons beleuchtet worden. Auch hier bietet Gegenwart von Arsen nicht zu Verwechselungen Anlass, auch selbst wenn Zinn, Arsen und Antimon vorhanden wären. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn und Antimon würde, wie §. 377 beschrieben, das niedergeschlagene Zinn durch Salzsäure gelöst werden. Wird die Lösung zur Trockne gebracht, so muss ihr Rückstand die Reaction mittelst Quecksilberchlorid liefern. Auch bei Anwendung von Zinnoxyd und zinnsauren Salzen erfolgt, wenn gleichzeitig etwas freie Salzsäure zugegen, die Abscheidung von Zinn. In Lösungen von Antimonchlorid wird ferner mittelst Eisen metallisches Antimon präcipitirt; Zinnchlorid wird nur zu Chlorür reducirt und bleibt in Lösung. Durch einen blanken Zinkstab wird das Zinn niedergeschlagen. Man soll, um Extracte auf Zinn zu prüfen, diese nach Hager mit der 5fachen Menge Wasser oder stark verdünntem Weingeist und etwas Salzsäure lösen und den Zinkstab eine halbe Stunde in der Lösung lassen. Der Ueberzug von Zinn ist grauweiss, er kann abgeschabt und zur weiteren Untersuchung auf Zinn benutzt werden.

§. **379.** Ueber die Eigenschaften des Zinns und des Zinnchlorürs möge noch folgendes gesagt sein:

Metallisches Zinn ist silberweiss, nicht ganz so weich als Blei, es hat ein spec. Gew. = 7,29 und zeigt einen Schmelzpunkt von 228—230° C. Bei sehr hoher Temperatur ist es flüchtig, beim Schmelzen an der Luft oxydirt es sich auf der Oberfläche zu weissem Zinnoxyd (Cinis Stanni), bei Weissglühhitze verbrennt es mit leuchtender Flamme ebenfalls zu Oxyd. In Salzsäure löst es sich in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zu Chlorür, namentlich leicht, wenn es mit etwas Platin in Berührung gebracht wird. Verdünnte Schwefelsäure wirkt wenig, concentrirte löst in der Wärme zu schwefelsaurem Zinnoxydul. Verdünnte Salpetersäure löst zu salpetersaurem Zinnoxydul, concentrirte oxydirt zu unlöslichem Zinnoxyd. Concentrirte Kali- und Natronlauge verwandeln beim

Kochen langsam zu zinnsaurem Salz. Mit salpetersauren Salzen verpufft, entsteht ebenfalls zinnsaures Salz. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt atmosphärische Luft auch Schwefelwasserstoff nicht auf Zinn; auch Wasser verändert es wenig. Wenn man aber aus diesem Verhalten geschlossen hat, dass Geräthe aus Zinn zur Bereitung und zum Aufbewahren von Speisen gefahrlos sind, so ist dagegen einzuwenden, dass einmal selbst reines Zinn ebenso wenig indifferent gegen selbst verdünnte organische Säuren (Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure), als gegen Salze wie Chlornatrium, Chlorammonium ist, dann aber, dass, wie schon früher bemerkt, zur Anfertigung solcher Geräthe, die für den häuslichen Gebrauch bestimmt sind, kein chemisch reines Zinn benutzt wird, sondern meistens Legirungen von Zinn mit (ca. 18%) Blei.

Die Frage, inwieweit derartige Legirungen gegen chemische Einflüsse empfindlich sind, ist in neuerer Zeit mehrmals ins Auge gefasst. Ich halte bei dem sanitätspolizeilichen Interesse, welches die Frage hat, es nicht für überflüssig, einige Resultate der neueren Untersuchungen in der Kürze zusammenzustellen.

Zunächst ist hervorzuheben, dass die Ansicht, welche eine Zeit lang Platz gegriffen hatte, dass nämlich Blei aus wässrigen Lösungen seiner Salze durch Zinn metallisch gefällt werde[1]), falsch ist. Pleischl's hierauf gerichtete Versuche[2]) haben gerade im Gegentheil bewiesen, dass Zinn aus seinen Salzlösungen durch Blei vollständig niedergeschlagen wird. Mit dieser letzteren Beobachtung ist zugleich die Basis für die Behauptung von Proust[3]) erschüttert, nach welcher in Blei-Zinnlegirungen das Zinn ein Gelöstwerden des Bleies durch Essigsäure etc. verhindere. Dass in der That eine solche Beeinträchtigung in der Löslichkeit des Bleies nicht stattfindet, ist von Vauquelin und Pleischl durch direkte Versuche dargethan und zwar für Legirungen in den verschiedensten Zusammensetzungsverhältnissen (von 3 bis zu 75% Blei). Sowohl in der Kälte wie in der Wärme geben dieselben an verdünnte Essigsäure von der Concentration des käuflichen Essigs Blei ab und zwar im Allgemeinen um so mehr, je bleireicher die Legirung ist.

Wenn nun, wie gesagt, nachgewiesen worden, dass Blei das Zinn aus seinen Lösungen präcipitire, so konnte andrerseits die Vermuthung entstehen, ob nicht vielleicht die Gegenwart des Bleies ein Gelöstwerden des Zinns verhindern könne. Indessen auch diese Annahme erwies sich als unrichtig. Neben Blei geht unter obigen Bedingungen auch stets Zinn in Auflösung.

Was hier von Zinngeräthen gesagt, gilt ebenso auch von solchen Kupfer- oder Eisengefässen, die verzinnt sind. Schon vor mehreren Jahren wurde darauf hingewiesen, dass das zu letzterem Zwecke benutzte Zinn oft sehr viel Blei (30%) und Zink (25%) halte[4]).

Wenn oben gesagt worden, dass im Allgemeinen die Blei-Zinn-Legirungen an verdünnte Säuren um so mehr Blei abgeben, je grösser ihr Gehalt an diesem Metall ist, so muss dies doch dahin beschränkt werden, dass nicht die bleiärmste Legirung zugleich die am wenigsten angreifbare sei Es scheinen gewisse Zahlen-Verhältnisse vorzukommen, in denen dargestellt, die Legirungen besonders widerstandsfähig gegen lösende Agentien sich erweisen, mehr als andere an Blei ärmere oder reichere Verbindungen.

Ueber das Verhalten gegen die oben erwähnten Salzlösungen kann vorläufig soviel gesagt werden, dass die einzelnen Legirungen in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen diese sich meistens ähnlich wie gegen die Säuren verhalten, dass indessen die Löslichkeit in den Solutionen der für die Praxis besonders beachtenswerthen

---

[1]) Vergl. u. A. Regnault-Strecker, „Lehrbuch der Chemie". 1858. Bd. 1, p. 530.

[2]) Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissensch. Mathemat. naturw. Abtheilung. Bd. 43, p. 555.

[3]) Gehlen's Allgem. Journ. f. Chemie. Bd. 3, p. 146. Aus Annal. de Chim. et de Phys. T. 57, p. 84.

[4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 163, p. 158.

Salze geringer, als die in den oben genannten Säuren genannt werden kann. Ob auch gerbsäurehaltige organische Substanzen Zinn zu lösen vermögen, wie das von einer Seite behauptet von der anderen bestritten worden, muss vorläufig dahin gestellt bleiben.

Das Zinnchlorür kommt wasserhaltig im Handel vor und führt den Namen „Zinnsalz". Es bildet nadelförmige Krystalle (monoklinisch), giebt bei 100° den grössten Theil des Wassers ab, erfährt dabei aber auch eine Zersetzung, die sich durch Entweichen von Salzsäure zu erkennen giebt. Es löst sich in wenig Wasser zu sauer reagirender Solution. Mehr Wasser führt Zersetzung herbei, bei der weisses Oxychlorür fällt. Die wässrige Lösung absorbirt aus der Luft allmählig Sauerstoff und es entsteht dann ein Niederschlag von Oxychlorid. Mit wenig Salzsäure versetzt, hält sich die Lösung besser. Das Verhalten des Zinnchlorürs gegen Schwefelwasserstoff und Wasserstoff im Statu nascendi, auch gegen Cyankalium und gegen Salpetersäure ist bereits besprochen. Ebenso seine reducirende Eigenschaft und die Reactionen gegen Quecksilberchlorid und Goldchlorid etc., die in jener ihre Erklärung finden. Von sonstigen Reactionen sind folgende beachtenswerth:

Kali und Natron fällen weisses Hydrat und lösen dasselbe wieder, wenn sie im Ueberschusse angewendet werden. Kohlensaure Alkalien, auch kohlensaurer Baryt, ebenso Ammoniak fällen ebenfalls Oxydulhydrat, lösen dasselbe aber nicht wieder.

Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen gelatinösen Niederschlag.

Jodkalium giebt gelblich käsigen Niederschlag, der bald roth wird.

Cyankalium fällt weiss, der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich.

Salpetersaures Silberoxyd fällt Chlorsilber.

§. 380. Die quantitative Bestimmung des Zinns kann so ausgeführt werden, dass man das Zinn, nachdem man durch Verpuffen mit Salpeter alle organischen Stoffe fortgeschafft, später die Salpetersäure entfernt hat, als Schwefelzinn fällt und dieses durch ganz vorsichtiges Erhitzen im Porzellantiegel bei Luftzutritt zu Zinnoxyd umwandelt. Wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, wird der Rückstand stärker erhitzt, auch wohl, um die etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen, mit kohlensaurem Ammoniak gemengt und bis zur Verflüchtigung dieses erwärmt. Der hinterbleibende Rückstand von Zinnoxyd enthält in 100 Theilen 78,38 Theile Zinn.

Sonstige Bestimmungsmethoden für das Zinn sind in Fresenius „Anleitung zur quantitativen Analyse" einzusehen, die ich überhaupt ein für alle Mal als Rathgeber für die quantitative Bestimmung hieher gehöriger Stoffe empfohlen haben will.

Gold.

§. 381. Vergiftungen mit Goldpräparaten gehören zu den Seltenheiten. Der äusserst unangenehme Geschmack, den die häufiger in der Praxis vorkommenden Goldverbindungen zeigen, ist, abgesehen von sonstigen äusseren Eigenthümlichkeiten und von ihrem hohen Preise, Ursache, dass absichtliche Vergiftungen mit ihnen wohl kaum jemals vorgekommen sind. Leichter können zufällige Vergiftungen damit stattfinden, namentlich seitdem neben der seltenen Anwendung in der Medicin (Aurum muriati-

cum natronatum — Landolfi's Aetzpaste) grosse Mengen von Verbindungen des Goldes in der Photographie Benutzung gefunden (Goldchlorid und unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron oder Fordos' und Gelis' Goldsalz) und ebenso die Vergoldung auf galvanischem Wege mittelst gewisser Cyandoppelverbindungen immer mehr diejenige im Feuer verdrängt hat.

§. **382.** Ueber das Verhalten der Goldpräparate im Körper sind im Ganzen wenig befriedigende Beobachtungen gesammelt. Man kann Chlorgold und seine Doppelverbindungen zu den irritirenden Giften rechnen. Sie scheinen Albuminate zu coaguliren und es scheinen Albuminatverbindungen des Goldes zu existiren; ja, selbst von der Epidermis werden bekanntlich die löslichen Goldverbindungen sehr bald gebunden, um dann allmählig reducirt zu werden. Letzterer Umstand wird an der eintretenden braunrothen oder braunvioletten Färbung erkannt, welche die mit Goldlösungen benetzte Epidermis annimmt. Auch bei innerlicher Anwendung von Chlorgold bei Hunden sah ich die Schleimhäute der Rachenhöhle, des Oesophagus und Magens intensiv braunrothe Farbe annehmen. Ich glaube, dass man bei vermutheter Vergiftung mit Goldverbindungen besonders auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen hat. Wenn nachgewiesen werden konnte, dass in diesen Schleimhäuten nicht unbeträchtliche Mengen von Gold vorhanden waren, so ist doch andererseits beachtenswerth, dass recht bedeutende Quantitäten der Goldverbindung noch vor dem Tode durch den Harn entleert wurden. Schon einige Stunden nach der Vergiftung, deren tödlicher Verlauf erst innerhalb 2—3 Tagen erfolgte, konnte man im Harne Goldreactionen nachweisen. Wie das Fordos-Gelis'sche Goldsalz im Körper wirkt, darüber liegen meines Wissens keine Beobachtungen vor, ebensowenig, wie mir die Frage genügend erörtert scheint, ob der Cassius'sche Goldpurpur resorbirt werde und zu den Giften zu rechnen sei, trotz der Angaben älterer Autoren, wie Stahl etc. Bei den Flüssigkeiten, derer man sich zu der galvanischen Vergoldung bedient, wird sich die Wirkung der löslichen Goldsalze mit der des Cyankaliums combiniren.

§. **383.** Will man bei vermutheter Vergiftung auf Gold untersuchen, so ist zunächst die Zerstörung der begleitenden organischen Stoffe mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure, und zwar mit den bereits früher besprochenen Vorsichtsmaassregeln, auszuführen. Alle Goldverbindungen werden dabei in Goldchlorid übergeführt und als solches gelöst. Beim Kochen von wässrigen Lösungen wird Goldchlorid nicht verflüchtigt, dagegen aber wird es bei starkem Eindampfen zerlegt, indem Goldchlorür gebildet wird. Auch unter Einfluss des Lichtes oder bei Gegenwart reducirender Substanzen wird die (neutrale) Lösung des Goldchlorides allmählig zersetzt, indem hie und da gelbe, meist aber braune Niederschläge entstehen. Als reducirende Substanzen können unter den hier vorliegenden Umständen oft selbst die dem Chlor widerstehenden organischen Stoffe dienen.

§. **384.** Die nicht zu sauren Lösungen des Goldchlorides geben mit Schwefelwasserstoff in der Kälte einen schwarzbraunen Niederschlag von Goldsulfid, welches in Schwefelammonium, leichter in Schwefelkalium löslich ist, aber nicht von Ammoniak und nur theilweise von Kali gelöst wird. Aus warmen Lösungen soll Goldsulfür gefällt werden, aus siedenden nach Levot[1]) metallisches Gold.

Eine Lösung des Goldsulfides in gelbem Schwefelammonium wird durch Zink zersetzt, das Zink wird vergoldet. Braun beobachtete, dass ein Tropfen einer Goldlösung (1 : 24) in 20 CC. Schwefelammon innerhalb 48 Stunden deutlich erkennbaren Goldfleck auf dem Zink absetzte.

Der Niederschlag von Goldsulfid ist in Salzsäure schwer, in Königswasser leicht löslich; die Lösung im Wasserbade abgedunstet, hinterlässt Goldchlorid, welches wiederum in Wasser aufgenommen werden und mit dem man folgende Identitätsreactionen anstellen kann:

1) Zu einem Theile der Lösung bringt man Zinnchlorürlösung, die etwas Zinnchlorid enthält. Man erhält einen purpurrothen, zuweilen auch violettbraunen oder braunrothen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist.

2) Ein anderer Theil wird mit etwas Eisenvitriollösung versetzt; die Flüssigkeit wird bei durchfallendem Lichte braunblauschillernd und setzt einen braunen Niederschlag von reducirtem Golde ab, der, mit einer Messerklinge gedrückt, Metallglanz annimmt.

3) Ein dritter Theil wird mit etwas Oxalsäurelösung gemengt, die Flüssigkeit erwärmt, wobei sie vorübergehend grünschillernd wird und gelbe Flocken von Gold fallen lässt, auch wohl an den Wandungen des Glases einen goldglänzenden Ueberzug absetzt. Ein solcher Ueberzug oder Niederschlag von metallischem Golde kann als Corpus delicti eingeliefert werden.

4) Aetzkali fällt beim Erwärmen braungelbes Goldoxyd. Aetzammoniak röthliches Knallgold, welches, getrocknet, durch Stoss explodirt.

Hat sich in der ersten Lösung nach der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bereits freiwillig ein brauner oder gelber Niederschlag gebildet, so kann dieser natürlich in Königswasser gelöst, das Chlorgold von überschüssiger Säure befreit, wieder gelöst und die Lösung zu diesen Versuchen angewendet werden. Will man das Fällen mit Schwefelwasserstoff umgehen, so möchte ich vorschlagen, die nach der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure resultirende Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Oxalsäure zur Trockne zu verdunsten, den Rückstand in einem Porzellantiegel bis zu schwachem Glühen zu erhitzen und den Glührückstand, nachdem er erkaltet ist, mit Wasser auszulaugen. Metallisches Gold bleibt hiebei ungelöst. Dasselbe muss, in Königswasser gelöst, wiederum die oben angedeuteten Reactionen geben.

Zur Erkennung echter Vergoldung kann das Verhalten des Goldchlorides oder Silbernitrates benutzt werden. Beide bewirken auf echten

---

[1]) Vergl. Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. 30, p. 355.

Goldflächen keine Flecken, auf unächter Vergoldung resp. braune und graue Flecken.

Ebenso darf Chlorschwefel echtes Gold nicht angreifen (Geyet).

§. **385.** Soll einmal eine Quantitätsbestimmung des vorhandenen Goldes angestellt werden, so wägt man den Rückstand von metallischem Golde, oder, falls man die Gegenwart fremder Stoffe in demselben fürchtet, so fällt man aus dem aus ihm dargestellten Goldchloride, entweder mit Eisenvitriol oder mit Oxalsäure, wiederum metallisches Gold und wägt dieses.

§. **386.** Will man in Flüssigkeiten, die zur galvanischen Vergoldung dienen, Gold nachweisen, so hat man sich daran zu erinnern, dass in diesen die Reactionen des Goldes durch die vorhandenen Cyanverbindungen verhindert werden. Man muss deshalb letztere erst zerlegen, was durch Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure geschieht. Die Zersetzung wird an einem Orte vorgenommen, an dem die sich entwickelnde Blausäure keinen Schaden anrichten kann. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, als noch Blausäuregeruch wahrgenommen wird. In den meisten Fällen wird bei dieser Gelegenheit die Goldverbindung reducirt und alles Gold im regulinischen Zustande abgeschieden. Geschieht dies nicht freiwillig, so kann man die Abscheidung leicht durch einige Körnchen Oxalsäure, die man in die Flüssigkeit wirft, bewerkstelligen. Ist bei dieser Gelegenheit Silber zugleich anwesend (wie das wohl in den meisten Fällen so sein wird), so fällt auch dieses regulinisch. Soll deshalb eine Mengenbestimmung des Goldes vorgenommen werden, so ist der Goldrückstand mit reiner Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure[1]) (in der Wärme) zu behandeln, um das Silber zu entfernen und erst, nachdem dieses geschehen, zu trocknen und zu wägen.

Auch auf elektrolytischem Wege könnte natürlich das Gold aus solchen Lösungen abgeschieden werden, eventuell in Gemeinschaft mit Silber.

Ueber die sonstigen Eigenschaften des Goldes und seiner Verbindungen ist einzusehen Otto's „Ausführliches Lehrbuch der anorg. Chemie". Aufl. 3. Bd. II, Abth. 3, p. 882.

§. **387.** Auf eine Besprechung der verschiedenen Platinmetalle[2]) und ihrer Verbindungen hier einzugehen, halte ich nicht für nöthig, da sie dem Publicum weniger bekannt und theilweise kaum zugänglich sind, auch ihre analytischen wie toxicologischen Eigenthümlichkeiten bisher wenig untersucht worden sind. Dasselbe gilt von den Verbindungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadins, sowie vom Titan.

---

[1]) Vergl. Spiller Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 6, p. 228.

[2]) Eine neue Arbeit von Mayençon und Bergert über Palladium, welche die Verbreitung durch den ganzen Körper und Abscheidung mit der Galle darthut, vergl. Journ. de l'anatomie et de la phys. Jahrg. 1873, p. 389.

Quecksilber.

§. **388.** Nach dem Arsen ist wohl kaum ein Metall vorhanden, dessen Verbindungen so oft als die des Quecksilbers zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen Veranlassung gegeben. Die Anwendung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Quecksilberpräparaten als Medicamente, die Verwendung enormer Mengen von Quecksilber und Verbindungen desselben zu technischen Zwecken, endlich die allgemein verbreitete Bekanntschaft mit den schädlichen Eigenthümlichkeiten geben für den erstbezeichneten Umstand genügende Erklärung.

§. **389.** Für uns haben ausser dem metallischen Quecksilber und seinen Legirungen (Spiegelbelag, Plomben) noch besonders folgende Mercurialia Bedeutung: Quecksilberchlorid (Hydrargyrum muriaticum oder chloratum corrosivum, oder Mercurius corrosivus, Hydrargyrum bichloratum, Sublimat, Aetzsublimat etc.), eins der am häufigsten angewendeten Quecksilberpräparate und eine der am energischsten wirkenden Verbindungen. Quecksilberchlorür (Hydrargyrum muriaticum oder chloratum mite, Calomel). Quecksilberoxyd (Hydrargyrum oxydatum, H. praecipitatum rubrum etc.). Nur als Medicament gebrauchte Verbindungen sind das schwarze Hahnemann'sche Quecksilberpräcipitat (Mercurius solubiis Hahnemanni), das weisse Quecksilberpräcipitat (Hydrargyrum amidato-bichloratum, Mercurius praecipitatus albus), das Quecksilberjodid und Jodür (Hydrargyrum jodatum rubrum und flavum), das Cyanquecksilber, das salpetersaure Oxyd- und Oxydulsalz (auch Unguentum Hydrarg. citrinum etc.). Endlich sind hier noch die Schwefelverbindungen des Quecksilbers, der Zinnober und das schwarze Schwefelquecksilber (auch das Hydrargyrum sulfurato-stibiatum) beachtenswerth, da dieselben, wenn sie auch vielleicht ihrer Schwerlöslichkeit halber kaum als Gifte bezeichnet werden dürfen, recht wohl bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung gefunden werden könnten. (Mit Quecksilbersalzen bereitete Anilinfarben sind hier ebenfalls in Betracht zu ziehen.) Sehr giftig scheint auch das zum Füllen der Zündhütchen benutzte Knallquecksilber und namentlich das Quecksilbermethyl zu sein. Mit letzterem sind in England zwei Vergiftungen beobachtet worden [1]).

§. **390.** Die Art, wie die Quecksilberpräparate auf den Körper wirken, ist je nach ihrer Beschaffenheit verschieden, namentlich ist der Grad der Löslichkeit derselben dabei von Einfluss. Während das lösliche Quecksilberchlorid, die löslichen salpetersauren Salze des Quecksilbers, die übrigens mit Chlornatrium sich in Quecksilberchlorid oder Chlorür und salpetersaures Natron umsetzen, auch das in sauren Flüssigkeiten lösliche Quecksilberoxyd etc. ziemlich schnell zur Wirkung gelangen

[1]) Wiener medic. Wochenschr. Jahrg. 1866.

und selbst tödliche Einflüsse in kurzer Zeit ausüben, dauert es bei innerlicher Anwendung metallischen Quecksilbers (Blue pils, Hydrarg. cum creta etc.) sowohl, als bei äusserlicher Application desselben (Unguentum hydrargyri cinereum) wenigstens bei manchen Individuen ziemlich lange. bis ein nachtheiliger Einfluss sich geltend macht [1]). Auch beim Calomel treten selbst nach Gebrauch grösserer Dosen bei den meisten Individuen (namentlich bei Kindern) die üblen Wirkungen ziemlich langsam ein. Dass alle diese Stoffe, selbst nach äusserlicher Application, wenigstens theilweise zur Resorption gelangen, kann nicht geleugnet werden. Die Form, in der dies geschieht, ist wahrscheinlich bei allen die gleiche, indessen sind in Betreff dieser Frage keine dieselben erschöpfenden Versuche bekannt. Dass übrigens bei der Resorption, bei der Ueberführung der Mercurialien ins Blut [2]) u. s. w. die Albuminate, wahrscheinlich auch überall die Chloride, eine thätige Rolle übernehmen, ist höchst wahrscheinlich. Für Aetzsublimat und die salpetersauren Salze des Quecksilbers [3]) ist bekannt, dass sie Eiweiss coaguliren und mehrere Albuminatverbindungen derselben sind nachgewiesen worden. Gerade bei Vergiftungen mit diesen letzteren Substanzen zeigt sich denn auch durchgängig eine mehr oder minder tief gehende Veränderung der Schleimhäute, welche in direkte Berührung mit ihnen gelangten. Aeusserst heftige Schmerzen im Unterleibe, starkes Erbrechen oft schleimiger und blutiger Massen, dem meist bald blutige Stühle folgen, sind die ersten Symptome dieser Veränderungen, während bei langsamerem Verlaufe der Krankheit Entzündung der Mundschleimhaut, heftige Salivation etc. nicht ausbleibt. Bei der Section findet sich die Schleimhaut des Darmtractus im Zustande starker Hyperämie und Entzündung (selbst wenn Sublimat subcutan angewendet worden), oft brandig, und auch die Schleimhäute der Luft- und Harnwege sieht man entzündet [4]). Aehnliches geschieht bei der Anwendung von Queck-

---

[1]) Flüssiges Quecksilber wird bekanntlich hie und da bei Volvulus u. dgl. in Dosen von mehreren Unzen auf einmal, und scheinbar ohne üblen Erfolg, innerlich gereicht.

[2]) Ueber die Wirkung von Quecksilberpräparaten auf Blut vergl. von neueren Arbeiten Polotebnow's Aufs. in Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 31, p. 35.

[3]) Wenn Tardieu den Fauvel'schen Fall vorführt, um daraus den Schluss zu ziehen, dass Quecksilbernitrat wie Salpetersäure wirke, so ist zu bedauern, dass er keine Mittheilungen über den Gehalt der genommenen Lösung an überschüssiger Salpetersäure gemacht hat. Es ist ja bekannt, dass Solutionen des Oxydnitrates ohne bedeutenden Säureüberschuss nicht gut bestehen können. Die sonst in der Literatur beschriebenen Vergiftungen mit Quecksilberoxydnitrat lassen die Wirkungen des Quecksilbers deutlich erkennen. Wäre im Fauvel'schen Falle nicht sehr reichlich freie Säure vorhanden gewesen, so hätte dies um so mehr geschehen müssen, als es sich in der Flüssigkeit, die überdies mit Salzsäure versetzt war, gar nicht mehr um Nitrat, sondern um Quecksilberchlorid handelte.

[4]) Wenn man versucht sein möchte, ohne Weiteres die giftigen Wirkungen des Quecksilberchlorides auf die chemischen Veränderungen zurück zu führen, die unter Einfluss desselben mit den Albuminaten vorgehen, so ist doch nicht

silberoxyd und der Jodverbindungen, nur dass sich wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen in Wasser die Wirkung noch mehr auf einzelne Stellen des Darmtractus, an denen sie gerade Gelegenheit haben, sich anzulagern, localisirt. Aehnliches kann im Allgemeinen auch wohl vom Calomel gelten, nur dass dieses Präparat sicher weit langsamer und schwerer gelöst wird und deshalb der Effect nur in den seltensten Fällen ein so heftiger wird, als bei den vorigen. Gerade aber bei diesem letzteren Präparate sehen wir nun diejenigen Erscheinungen eintreten, die wir als secundäre betrachten können, die auch bei äusserlicher und innerlicher Anwendung des metallischen Quecksilbers und seiner sonstigen schwer löslichen Verbindungen (mit Ausnahme der Sulfurete) beobachtet werden. Unangenehmer Metallgeschmack zeigt sich, dem bald die Veränderungen in der Mundhöhle folgen, welche mit dem sogenannten Mercurialspeichelflusse in Verbindung stehen. Beim Calomel findet sich dann meistens auch vermehrte Gallensecretion und auch vermehrte Abscheidung durch den Pankreas und die Schilddrüsen, ist wahrscheinlich. Der abgeschiedene Speichel führt meistens Quecksilber (auch nach subcutaner Anwendung von Sublimat — Saikowsky). Im Parotidenspeichel hat Bernatzky es nachgewiesen; auch für die Secrete der Galle und der letztgenannten Organe, ferner für die Hautabsonderungen ist Quecksilbergehalt nicht unwahrscheinlich. Dass sich bei Personen, welche an chronischer Quecksilbervergiftung gestorben, regulinisches Quecksilber in den Knochen finden könne, darüber liegen mehrere Beobachtungen vor [1]). Diese letzteren Dinge sprechen für die Annahme eines Ueberganges von Quecksilberverbindungen ins Blut. Die Veränderungen, welche bei dieser Gelegenheit das Blut erfährt, sind mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen, bisher aber noch nicht ganz genügend erforscht [2]). Eine theilweise Abscheidung des Quecksilbers durch den (häufig zuckerhaltigen) Harn lässt sich nachweisen [3]), wenn auch wohl sicher ein grösserer Theil des Giftes mit den Faeces, und zwar als Schwefelquecksilber, entleert wird. Riederer gab an 31 Tagen in 68 Dosen einem Dachshunde in Summa 2,789 Grm. Calomel. Nach dem Tode erhielt er aus Hirn, Herz, Lunge, Milz, Pankreas, Nieren, Hoden und Penis zusammen 0,0090 Grm. Schwefelquecksilber, aus der Leber 0,0140 Grm., aus den Muskeln 0,0114 Grm. Aus dem Harne war während der Dauer des Versuches 0,0550 Grm., aus den Faeces

---

zu läugnen, dass auch beim Quecksilberchloride wie beim Arsen eine Gewöhnung an das Gift geschehen kann (Opiumesser im Oriente etc.).

1) Hufeland Journal f. pr. Heilkunde, Bd. 51, p. 117. — Virchow Arch. f. path. Anat., Bd. 18, p. 364.

2) Vergl. Voit in den Phys. chem. Untersuchungen, München 1857 und im N. Repert. f. Pharm., Bd. 6, p. 433, 447, 487 u. 492. Ferner Riederer ibid., Bd. 17, p. 257 u. 272; Blomberg in Några ord om quicksilfrets absorption. Helsingfors 1867. Jeannel im Journ. de pharm. d'Anvers. Jahrg. 1870. Juin, p. 254.

3) Schneider i. d. Verh. d. Wiener Acad. d. Wissensch. Math. naturw. Abthl. Bd. 40, p. 239. Ferner Saikowsky in Virchow's Arch. f. path. Anat. Jahrg. 1866.

2,1175 Grm. Schwefelquecksilber dargestellt = 2,2403 Grm. Calomel. Der Rest des Chlorürs war durch Erbrechen verloren; auch waren die Haut, das Fett und Skelett nicht untersucht. Bei einem Bologneserhunde hatte er in 29 Tagen in 69 Portionen in Summa 1,709 Grm. Calomel verfüttert. Die im Kothe excernirte Quecksilbermenge entsprach 1,1084 Grm. Calomel, die mit dem Harn ausgeschiedene 0,0467 Grm. Innerhalb der folgenden 81 Tage, während welcher sich das Thier allmählig erholte, wurden noch abgeschieden durch den Koth 0,0563 Grm. und durch den Harn 0,004 Grm. Als dann das Thier getödtet wurde, hatte die Leber noch 0,0026 Grm., während in den Muskeln nur Spuren von Quecksilber zu finden waren. Riederer hatte 71 % des Calomel wiedergewonnen. Auch nach Einreibungen mit grauer Salbe hat Riederer mehrmals im Harne von Menschen Quecksilber constatirt. Bei einem Hunde fand er nach 17tägiger Schmierkur den Speichel frei davon. Byasson will es im Speichel gefunden haben, Mayançon und Bergeret lassen unentschieden. Wenn Angesichts solcher Erfahrungen eine Anzahl von Autoren (Overbeck, Blomberg etc.) geneigt sind, ein Eindringen des Quecksilbers in die Haut anzunehmen, so muss doch auch zugegeben werden, dass sich Andere dieser Meinung widersetzen [1]). Die neueste Arbeit von Mayançon und Bergeret hält den Uebergang sowohl nach eingeriebener grauer Salbe, wie nach äusserlichem Gebrauche von Sublimat beim Menschen für erwiesen. Sie behauptet eine, aber stets nur theilweise, schnelle Abscheidung mit dem Harn und den Darmentleerungen [2]).

Bei den Jod- und Cyanverbindungen [3]), auch den als Heilmittel eingeführten arsenhaltigen Präparaten des Quecksilbers (Solutio Donavani etc.) combinirt sich natürlich, mehr oder minder leicht bemerklich, die Wirkung des letzteren mit der des begleitenden Stoffes.

Ganz besondere Beachtung verdienen auch diejenigen Vergiftungen, bei denen das Quecksilber durch die Athmungswerkzeuge in den Körper gelangt. Es sind hier zunächst zu nennen Räucherungen, welche mit Quecksilberverbindungen, namentlich mit Zinnober, in der Absicht, Krankheiten zu heilen, vorgenommen werden. So wenig eine Störung der Körperfunctionen befürchtet zu werden braucht bei innerlicher Anwendung von Zinnober (oder auch schwarzem Schwefelquecksilber), so sehr sind

---

1) Vergl. z. B. Rindfleisch im Arch. f. Dermatol., Bd. 2. p. 309 und Neumann in d. Wiener med. Wochenschr., Jahrg. 1871, Nr. 50—52. Ferner Mayençon und Bergeret.

2) Journ. de l'anatomie et de la physiol., Jahrg. 10 (1873), p. 81. Byasson ib. Jahrg. 9 (1872), p. 500.

3) Ueber einen beabsichtigten Selbstmord mit Cyanquecksilber und die dabei beobachteten Symptome siehe Mohs Mittheilungen im Arch. f. path. Anat., Bd. 31, p. 117. Ueber Mercuracetamid v. Tolmatscheff in den Med. chem. Untersuchungen Cl. 2, p. 279. Ueber Vergiftung mit weissem Präcipitat vergl. Taylor in Guy's Hosp. Reports, Oct. 1860, p. 483 und Graham in British med. journ., Jahrg. 1870, April.

doch üble Folgen von der erstbezeichneten Anwendungsart zu erwarten. Da die Sulfurete des Quecksilbers an der Luft zu schwefliger Säure und Quecksilber zerlegt werden, da gerade letzteres im Dampfzustande in die Luftwege gelangt und sich hier meistens in sehr fein vertheilter Form ablagert, so sind natürlich alle die Resultate zu erwarten, welche innerliche und äusserliche Anwendung desselben herbeiführt und zwar, bei der grossen Empfindlichkeit der Schleimhäute in den betreffenden Organen, in sehr hohem Maasse. Wäre einmal eine Vergiftung auf diesem Wege erfolgt und der Tod bald eingetreten, so würde man in den Luftwegen wohl nicht vergeblich nach metallischem Quecksilber suchen. Hie und da wird man dasselbe zu grösseren Tröpfchen zusammengeflossen finden, die in vielen Fällen als Kern kleiner, den Miliartuberkeln ähnlicher, weisslicher Knötchen erkannt werden [1]). Auch stellenweise Hepatisation der Lungengewebe soll sich dann nachweisen lassen. Bei langsamerem Verlaufe der Krankheit finden sich nun auch die sonstigen secundären Uebelstände einer Quecksilbervergiftung — Speichelfluss etc. — ein. Dort, wo grössere Mengen von Zinnober in anderer Absicht erhitzt werden, beim Gebrauche von mit Zinnober gefärbten Wachskerzen, in Räumen, in denen viel Siegellack verbraucht wird (Poststuben etc.), stellen sich ebenfalls bei den längere Zeit solchen Einflüssen ausgesetzten Personen Uebelstände heraus [2]). Von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend ist auch die sanitätspolizeiliche Beurtheilung von solchen technischen Etablissements anzustellen, in denen die Abscheidung edler Metalle, des Goldes und Silbers mittelst Quecksilber bewerkstelligt wird [3]). (Spiegelfabriken).

Endlich ist vom Standpunkte der Sanitätspolizei aus auch noch daran zu erinnern, dass Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig ist [4]). In Räumen, in denen Quecksilber verschüttet worden und in den Fugen des Fussbodens sich vertheilt hat, sieht man nicht selten bei den Bewohnern mehr oder minder deutlich ausgesprochene Symptome von Quecksilbervergiftung auftreten (Arbeitsräume von Mechanikern etc.). Ueber Quecksilberdämpfe in Räumen, in denen Patienten verweilen, die

---

[1]) Vergl. Bärensprung im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 50, p. 21.

[2]) Da übrigens gerade dort, wo viel Siegellack verbraucht wird, meistens schlechtere, mit Mennige gefärbte Sorten angewendet werden, ist ein nachtheiliger Einfluss gewiss nicht immer als chronische Quecksilbervergiftung, sondern auch theilweise als durch Bleiinhalation entstanden, aufzufassen.

[3]) Vergl. Overbeck in Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 22, p. 419. — Es sind in der That ganz ausserordentlich grosse Mengen von Quecksilber, die auf solche Weise verflüchtigt werden. Wenn man die jährliche Produktion von Quecksilber auf der Erde für die letzten Jahre zu 61,000 Centner veranschlägt, eine Zahl, die bestimmt nicht zu hoch gegriffen ist, so kann man rechnen, dass von jenem Quantum mindestens 51,000 Centner bei der Extraction des Goldes und Silbers und zur Fabrikation von Zinnober verbraucht wurden.

[4]) Diffusion der Quecksilberdämpfe siehe Journ. de Pharm. et de Chim., T. 15 (1872), p. 50 und Compt. rend., T. 73, p. 1356.

eine Mercurialcur durchmachen, und den Einfluss solcher Dämpfe vergl. die Ansichten Kirchgässner's[1]).

§. **391.** Aus dem Vorhergesagten ist ersichtlich, dass bei vermutheter Quecksilbervergiftung der Chemiker besondere Aufmerksamkeit auf Erbrochenes und Faeces, auf Harn, auch auf den Speichel zu richten hat. Ist ein tödlicher Ausgang erfolgt, so wird man ausser dem Inhalte und den Wandungen des Darmtractus auch Leber, Galle, Pankreas, Lunge und Blut zu prüfen haben (vergl. übrigens Anm. zu §. 12. 3).

Aus dem ersterwähnten Experimente Riederer's geht hervor, wie lange sich kleine Mengen Quecksilber, namentlich in der Leber, halten, wofür allerdings schon früher Beweise, u. A. von Tardieu und Roussin, beigebracht sind.

§. **392.** In längere Zeit beerdigten Leichen wird sich, bei wirklich erfolgter Quecksilbervergiftung, wohl ziemlich sicher das Gift noch erwarten lassen. Die Befürchtungen, dass hier das Quecksilber später zufällig in den Cadaver gelangt sei, sind weit geringer als beim Arsen. Eine Mumification nach Sublimatvergiftung ist nicht beobachtet worden.

§. **393.** Zur Trennung des Quecksilbers von organischen Substanzen würde zunächst ebenfalls die Zerstörung der letzteren mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure zu empfehlen sein. Wir können sicher sein, dass wenigstens diejenigen Verbindungen des Quecksilbers, die der thierische Körper zu resorbiren vermag, auf diesem Wege gelöst werden. Selbst das frisch gefällte schwarze Schwefelquecksilber löst sich unter solchen Umständen. Grössere Mengen von Zinnober dürften theilweise Widerstand leisten, jedenfalls würden sich diese schon durch ihre Farbe in dem abfiltrirten Rückstande zu erkennen geben. Ich glaube, dass dieser Umstand gerade Angesichts der Erfahrung, dass Zinnober nicht giftig ist, als ein günstiger bezeichnet werden darf. Uebrigens erhielt ich bei mehreren Versuchen mit Zinnober immer wenigstens so viel Quecksilber in Lösung, dass Schwefelwasserstoff das Filtrat intensiv schwarz färbte und reichlichen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber gab.

Die Ausführung des Versuches mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erfordert beim Quecksilber ausser den früher mitgetheilten keine besonderen Vorsichtsmaassregeln. Das Quecksilber gelangt als Chlorid in Lösung, ist diese nicht zu concentrirt, so wird sie auch nach dem Erkalten kein Quecksilberchlorid absetzen (namentlich weil dieses mit dem vorhandenen Chlorkalium eine ziemlich leicht lösliche Doppelverbindung eingeht). Beim nothwendigen Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade wird sich kaum Quecksilberchlorid verflüchtigen, selbst wenn man bis fast zur Trockne verdunstet. Wenn man vorgeschlagen, aus der zur Trockne verdunsteten Lösung das Quecksilberchlorid mittelst Aether auszuziehen, so ist dies unzulässig, weil es nicht als reines Chlorid, sondern in Doppelverbindungen

[1]) Arch. f. path. Anat. Bd. 32, p. 149. Vergiftungen mit Quecksilbersalbe, vergl. Leiblinger in der Wiener med. Wochenschrift. Jahrg. 1869, 1. Decemb.

mit Alkalichloriden vorliegt, die an Aether nur einen Theil des Quecksilberchlorides abgeben. Ich stimme hierin Tardieu-Roussin bei. Auch ein Ausziehen mit Alkohol ist nicht rathsam.

Sollte man eine Vergiftung mit einer Jodverbindung des Quecksilbers erwarten, so kann man die Zerstörung in einer Retorte ausführen. In der kalt gehaltenen Vorlage würde sich das Jod als Chlorjod neben freiem Chlor, Salzsäure, Wasser u. s. w. vorfinden. In dem durch Kali neutralisirten Inhalte der Vorlage kann man dann das Jod als jodsaures Kali erwarten, welches nach dem Eindampfen und darauf folgenden Glühen zu Jodkalium umgewandelt wird [1]). Weitere Nachweisung des Jodes siehe §. 129.)

Alle diejenigen der früher beschriebenen Zerstörungsmethoden organischer Substanzen, bei denen ein Verpuffen mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen vorkommt, sind zu vermeiden, da unter diesen Umständen die Quecksilberverbindungen zersetzt werden, Quecksilber sich verflüchtigt [2]).

§. 394. Hat man mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört, so wird bei späterer Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber als schwarzes Schwefelquecksilber präcipitirt. Bevor der schwarze Niederschlag entsteht, sieht man die Flüssigkeit weiss oder gelb werden (Sulfochloride) und erst später den schwarzen Niederschlag auftreten. Nach Schneider fällt Schwefelwasserstoff noch 0,02 Gramm Sublimat aus 4000 CC. Lösung, wenn auch erst nach einigem Stehen. Der Niederschlag bildet sich früher als der Arsenniederschlag. Da derselbe durch organische Substanzen verunreinigt fällt, so schlägt Riederer vor, ihn in Salzsäure mit etwas chlorsaurem Kali zu lösen, zu dialysiren und im Diffusate aufs Neue zu fällen.

Der Niederschlag des Quecksilbers muss vollständig ausgewaschen werden, um ihn von den Chloriden der Mutterlauge zu trennen. Er ist dann in Ammoniak und der Lösung von kohlensaurem Ammoniak unlöslich (Trennung von Arsen). In Schwefelammonium, namentlich warmem und überschüssigen Schwefel enthaltendem, löst er sich nur spurweise (Trennung von Antimon, Zinn, Gold) [3]), in Schwefelkalium und Schwefelnatrium dagegen leichter [4]). Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration löst den gut ausgewaschenen Niederschlag nicht und dadurch kann er von Schwefelsilber, Schwefelblei, von Kupfer-, Wismuth- und Cadmiumsulfuret

---

[1]) Ueber die Untersuchung des Cyanquecksilbers siehe das Nähere bei Gelegenheit des Cyans (pag. 66).

[2]) Ueber die forensisch chemische Nachweisung des Quecksilbers ist als besonders wichtig einzusehen Schneider's Abhandlung in den Sitzungsberichten der mathem. u. naturwissensch. Klasse der Wiener Academie der Wissensch. Bd. 40, p. 239.

[3]) Vergl. u. A. Claus i. d. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 129, p. 210, und namentlich das Referat über jenen Artikel von Fresenius, in dessen Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3, p. 139.

[4]) Nach Weber besonders wenn kohlensaures Alkali zugegen ist.

u. s. w. unterschieden werden; concentrirte Salzsäure löst beim Eindampfen, wenn auch schwierig. Leicht löslich ist das Schwefelquecksilber in Königswasser.

§. **395.** Der Rückstand von der zur Trockne verdunsteten Lösung in Salzsäure oder Königswasser wird unter Zusatz von einem oder einigen Tropfen Salzsäure in Wasser aufgenommen (um etwa vorhandenes basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd in Lösung zu bringen). Die Lösung giebt im Marsh'schen Apparate regulinisches Quecksilber im fein vertheilten Zustande, aber keine flüchtige Quecksilberverbindung und also auch keine Gelegenheit zu einer Verwechslung mit Arsen oder Antimon[1]). Die Lösung des Chlorides kann zu folgenden Proben angewendet werden:

1) Zu einer kleinen Menge derselben wird ein Tropfen von einer Zinnchlorürlösung gebracht. Anfangs weisser Niederschlag, später Reduction zu grauem Quecksilber. Overbeck konnte noch bei 40,000facher Verdünnung Quecksilber nachweisen[2]), Schneider bei 50,000facher.

2) In eine kleine Menge derselben, die nicht zu sauer sein darf, wird ein blanker Kupferstreifen gebracht, dessen oberes Ende man um eine Zinkstange gewickelt hat. Nach kurzer Zeit findet man das Kupfer weiss verquickt. Trocknet man vorsichtig und erhitzt dann den Kupferstreifen in einem Glasröhrchen, so setzt sich an den Wandungen desselben Quecksilber in kleinen Kügelchen ab (meist nicht als continuirlicher Beschlag). Ein solches Röhrchen mit dem Quecksilberbeschlage wird neben einer Probe des Schwefelwasserstoffniederschlages als Corpus delicti eingeliefert. Auch der Niederschlag, den Zinnchlorür (nach 1) giebt, kann getrocknet und dann in einem solchen Röhrchen erhitzt werden, wobei sich ebenfalls der Quecksilberanflug zeigen muss. Endlich kann man einen solchen Anflug auch direkt aus dem präcipitirten und später getrockneten Schwefelquecksilber durch Erhitzen mit Cyankalium und Soda erlangen. Die Zersetzung des Schwefelquecksilbers mit Cyankalium ist eine vollständige[3]). Ueber die Unterschiede des Arsen- und Antimonbeschlages einerseits und des Quecksilberbeschlages andererseits möge dem bereits früher Gesagten Nachfolgendes hinzugefügt werden:

Eine kleine Menge desselben verflüchtigt, verbreitet keinen auffälligen Geruch.

An der Luft erhitzt, wird das Quecksilber als solches verflüchtigt, nicht oxydirt.

Lösung von unterchlorigsaurem Natron wirkt bei Abwesenheit freier Säure nicht auf Quecksilber.

Schwefelwasserstoffgas verwandelt nur oberflächlich in schwarzes Schwefelquecksilber, Schwefelammonium vollständig.

---

[1]) Das im Apparate von Marsh reducirte Quecksilber derjenigen Portion, die man auf Arsen und Antimon geprüft hat, kann später vom Zink durch Abschlemmen oder vorsichtiges Erhitzen getrennt und weiter untersucht werden.

[2]) Archiv der Pharm., Bd. 109, p. 9. — Virchow's Archiv a. a. O.

[3]) Vergl. H. Rose's Mittheil. in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 2, p. 2.

Joddämpfe verwandeln zu rothem krystallinischem Quecksilberjodid, welches beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder roth wird. Man nimmt diesen Versuch in einer kleinen Glasröhre (vergl. §. 360 — Erkennung der arsenigen Säure) vor, in der man zunächst eine Quecksilberverbindung reducirt und dann ein Körnchen Jod oder ein Tröpfchen Jodtinctur erhitzt, so dass die Dämpfe über den an den Wandungen haftenden Quecksilberbeschlag fortstreichen. Sollte das Jodid auch nach dem Erkalten gelb bleiben, so kann man durch geringe Erschütterung (Reiben mit einem Holzsplitter etc.) die Umwandlung in die rothe Modification einleiten.

Der Quecksilberbeschlag löst sich schon in verdünnter Salpetersäure, anfangs zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches erst bei längerer Einwirkung überschüssiger concentrirter Säure zu Oxydsalz wird, die Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff, wenn dieses im Ueberschusse vorhanden, weder gelben noch orange, sondern schwarzen Niederschlag.

3) Statt der in 2 genannten Methode wenden Kletzinsky, Schneider, Landerer[1]) u. A. die Smithson'sche Kette an. Ein Golddrath wird spiralig mit einem Zinnstreifen (Stanniol — H. Rose nimmt Eisendraht statt Stanniol) umwunden und in die schwach angesäuerte Flüssigkeit gebracht. Quecksilber schlägt sich theils auf dem Zinn (Eisen) nieder, theils befindet es sich auf dem Golde, und wird wie oben beschrieben durch Erhitzen später von diesen getrennt. Noch besser als Gold-Zinn soll nach van der Broek[2]) und Landerer Platin und Zinn wirken, auch hier soll sich nach van der Broek auf beiden Metallen das Quecksilber finden. Overbeck erhielt noch bei 48,000facher Verdünnung Quecksilberreactionen mit der Smithson'schen Kette. Mayençon und Bergeret benutzen bei der Untersuchung von Harn und dergl. Platin und Eisen. Der mit Quecksilber überzogene Drath wird gewaschen, kurze Zeit in Chlorgas gebracht und dann über feuchtes, mit Jodkalium getränktes Papier gestrichen. Der entstehende rothe Strich verschwindet mit überschüssigem Jodkalium. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 100000 bis 1 : 150000.

Hat man noch etwas von der obigen Quecksilberchloridlösung übrig, so kann man auch folgende Versuche anstellen, die übrigens lange nicht so genau als die vorigen sind.

4) Ein Theil mit Kali versetzt, muss gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd geben, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels sehr wenig löslich ist.

5) Eine Probe mit Jodkalium versetzt, bildet rothen Niederschlag von Jodid, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels farblos löst.

---

[1]) Zeitschr. des allgemeinen Oesterreich. Apothekervereins. Jahrg. 2, p. 91.

[2]) Journal f. prakt. Chemie. Bd. 86, p. 245. Van der Broek ist mit Schneider (a. a. O.) über die Erklärung des Vorganges nicht ganz einer Meinung. Vergl. hierüber Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie. Jahrg. I, p. 512.

6) Eine Probe giebt mit Aetzammoniak weissen Niederschlag von Chlorquecksilberamid.

§. **396.** Sind nur sehr geringe Mengen von Quecksilber zu erwarten, so unterlasse man das Fällen mit Schwefelwasserstoff und unterwerfe die mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorbereitete Flüssigkeit direkt der Elektrolyse. Das hier vorhandene Chlorkalium ist insofern von Einfluss, als nach Versuchen Hittorf's[1]) die Doppelverbindung des Quecksilberchlorides mit jenem Salze dem elektrischen Strome weit geringeren Widerstand entgegensetzt, als letzteres allein. Schneider hat bei Anwendung einer Smee'schen Säule von 6 Elementen, wenn als Anode ein 4 Centim. langes und 1 Ctm. breites Platinblech, als Kathode aber ein Golddrath von 1 Millimeter Dicke, der nach unten keulenförmig bis zu 2 Millimeter Durchmesser verdickt war, dienten, die kleinsten Mengen Quecksilber, die überhaupt nachweisbar waren, aufgefunden (0,005 Gramm Sublimat in 1500 CC. Flüssigkeit innerhalb 36 Stunden). Durchaus nothwendig ist es aber, sich nicht mit dem verquickten Zustande der Kathode, oder damit zu begnügen, dass beim spätern Erhitzen dieser in einer Glasröhre Quecksilbertröpfchen erscheinen[2]), sondern man muss sich auch überzeugen, dass die letzteren die im vorigen Paragraphen unter 2 und 3 beschriebene Reaction mit dampfförmigem Jod geben.

§. **397.** Hat man auf dem besprochenen Wege die Anwesenheit von Quecksilber dargethan, so entsteht nun die weitere Frage, ob in der That dieses die Ursache einer Vergiftung abgeben konnte. Letztere wird in den wenigsten Fällen vom Chemiker beantwortet werden können, da selbst, wenn es gelänge, so grosse Mengen von Quecksilberchlorid nach der erst besprochenen Methode abzuscheiden, dass diese sicher tödlich gewirkt hätten, immer die Frage zu beantworten bleibt, ob das Gift in der That als Quecksilberchlorid, oder in der Form eines ihm ähnlich wirkenden Präparates in das Object gelangte, oder in der Form eines milder wirkenden. Solche Fragen würden vom Chemiker nur dann gelöst werden können, wenn es gelänge, unzweideutig auf mechanischem Wege von der Substanz abzuscheiden, dies wird am ersten allerdings noch bei Calomel, Schwefelquecksilber, Jodquecksilber, auch vielleicht metallischem Quecksilber gelingen. Jedenfalls bleibt bei Entscheidung solcher Fragen die Hauptaufgabe dem Mediciner vorbehalten, der seine Argumente aus dem Verlaufe der Krankheit, eventuell aus dem Sectionsbefunde schöpft.

§. **398.** Ueber die Eigenschaften des Quecksilbers und seiner Verbindungen, soweit dieselben nicht bereits im Voraufgehenden erörtert sind, möge hier folgendes Platz haben.

Metallisches Quecksilber ist deutlich charakterisirt durch seine silberweisse Farbe, seinen Metallglanz, durch die flüssige Form, in der es bei gewöhnlicher Temperatur vorliegt und die Leichtigkeit, mit der es (bei 360° C.) zu

[1]) Poggendorff's Annalen. Bd. 106, p. 344.

[2]) Vergl. auch Voit „Physiol. chem. Untersuch.“ 1857, p. 86.

farblosem Dampf verflüchtigt werden kann. Wenn auch zugestanden werden muss, dass etwas unterhalb des Siedepunktes des Quecksilbers dieses Neigung hat, sich auf Kosten des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft in Quecksilberoxyd zu verwandeln, so ist doch diese Neigung nur innerhalb eines geringen Temperaturintervalls vorhanden und sowohl unterhalb wie oberhalb desselben bleibt das Quecksilber regulinisch[1]). Das Oxyd wird bekanntlich beim Siedepunkte des Quecksilbers in seine Bestandtheile zerlegt. Das spec. Gewicht des flüssigen Quecksilbers ist gleich 13,596. Bei —40° wird es starr.

Mit vielen Metallen geht das Quecksilber in Legirung (Amalgam), von der es bei genügend hoher Temperatur wiederum abgegeben wird, und von denen einzelne für die Technik grosse Bedeutung erlangt haben (Zinnamalgam zum Belegen der Spiegel, Goldamalgam zum Vergolden und als Plombe für hohle Zähne, Amalgam mit Kadmium, Zinn, Kupfer, Silber etc. ebenfalls als Zahnplomben[2]) etc.).

Weder luftfreies noch lufthaltiges Wasser zeigen irgend welche Wirkung auf Quecksilber. Reine Salzsäure wirkt selbst in kochendem Zustande nicht darauf, ebenso verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt unter Entwickelung von schwefliger Säure in Sulfat des Quecksilberoxyduls, respective Quecksilberoxydes. Verdünnte Salpetersäure löst zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches beim Erhitzen mit überschüssiger concentrirterer Salpetersäure zu Oxydsalz wird. Chlor verwandelt, wenn es im Ueberschusse vorhanden ist, in Chlorid, wenn Quecksilber im Ueberschusse, zu Chlorür. Alkalische Laugen wirken nicht auf Quecksilber.

In den Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul (und anderen Oxydulsalzen des Quecksilbers) bringt:

Kali und Natron, auch Kalk und Baryt einen schwarzen Niederschlag von Oxydul hervor.

Ammoniak ebenfalls schwarzen Niederschlag (Mercurius solubilis Hahnemanni).

Kohlensaures Natron oder Kali verursacht gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag.

Lösliche Phosphate und Chloride (auch Salzsäure) weisse Niederschläge. Der Niederschlag mit Chloriden (Calomel) ist ganz unlöslich in Wasser und amorph, unlöslich in Ammoniak; er soll noch bei 80,000facher Verdünnung hervortreten.

Gelbes Blutlaugensalz liefert weissen gelatinösen Niederschlag,

Rothes Blutlaugensalz rothbraunen Niederschlag.

Jodkalium gelbgrünen Niederschlag,

Chromsaures Kali rothbraunen Niederschlag, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird derselbe lebhaft roth,

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzen, in letzterer Flüssigkeit sehr wenig löslichen Niederschlag.

Zinnchlorür fällt anfangs wie die übrigen löslichen Chloride:, Calomel, das allmählig zu Quecksilber reducirt wird.

Kupfer in die Lösung gebracht, überkleidet sich mit grauer Schicht von regulinischem Quecksilber (siehe früher §. 358 unter „Methode von Reinsch" und §. 395, 2. Wenn man ursprünglich die Fällung mit Kupfer in dem einfachen

---

[1]) Die graue Haut, welche sich bei längerer Berührung des Quecksilbers mit Luft von gewöhnlicher Temperatur bildet, entsteht vorzugsweise, wenn fremde begleitende Metalle (Blei, Wismuth etc.) vorhanden sind.

[2]) Was die Frage anbetrifft, ob solche Plomben gesundheitsgefährlich, so kann dieselbe wohl verneint werden, da erstens in ihnen nur sehr geringe Mengen Quecksilber vorhanden sind, dann aber dieselben nur verhältnissmässig geringe Oberfläche besitzen, also in gegebenen Zeiträumen nur äusserst geringe Mengen von Quecksilber abgeben würden, auch das Quecksilber meist durch die Berührung mit den fremden Metallen widerstandsfähiger gegen lösende Einflüsse wird (wenigstens bei Zinn und Kadmium). Dagegen ist der Fall denkbar, dass einmal, wo in einem gerichtlichen Falle Quecksilber nachgewiesen, die Frage aufgeworfen wird, ob dies nicht einer verschluckten Plombe entstamme. Es müssten dann auch noch die anderen Bestandtheile der Plombe nachweisbar sein.

Salzsäureauszuge des fraglichen Objectes anstellen liess, so ist das für viele Fälle unzulässig. Ich stimme Hanemann vollkommen bei, wenn er behauptet, das Salzsäure allein gar nicht alles, in organischer Substanz gebundene Quecksilber in Lösung führt und ich bin auch der Ueberzeugung, dass in der Lösung vorhandene organische Stoffe die Abscheidung des Quecksilbers hindern können).

Alle Oxydulverbindungen, im trockenen Zustande mit Cyankalium im Glasröhrchen erhitzt, geben Quecksilberbeschlag. (Auch mit Soda oder Kalk erhitzt, geben sie diese Reaction).

Das salpetersaure Quecksilberoxyd und die sonstigen löslichen Verbindungen des Quecksilberoxydes (Quecksilberchlorid etc.) geben ausser den in §. 395 angezeigten noch folgende Reactionen.

Mit kohlensauren oder sauren kohlensauren Alkalien entsteht ein rothbrauner Niederschlag. (In Quecksilberchloridlösungen mit sauren kohlensauren Alkalien ein weisser Niederschlag, in Lösungen von Cyanid entsteht kein Niederschlag.)

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak geben weissen (in Cyanidlösungen keinen) Niederschlag (Hydrargyrum praecipitatum album).

Lösliche Phosphate und Oxalsäure fällen weisse Niederschläge (die aber in einer Quecksilberchloridlösung nicht entstehen).

Salzsäure und Chloride geben keinen Niederschlag,

Gelbes Blutlaugensalz weissen gelatinösen Niederschlag, bald blau werdend,

Rothes Blutlaugensalz gelben Niederschlag (entsteht in einer Quecksilberchloridlösung nicht).

Chromsaures Kali giebt rothen Niederschlag.

Kupfer und Zinnchlorür wirken analog, wie beim Oxydul (d. h. letzteres fällt zunächst weisses Chlorür, dann Quecksilber).

Gegen Cyankalium verhalten sie sich den Oxydulverbindungen analog. Beim Erhitzen mit demselben werden auch Quecksilbersulfid und Jodid völlig reducirt, was beim Erhitzen mit Soda oder Kalk nicht der Fall ist.

Die mechanischen Gemenge, in denen fein vertheiltes Quecksilber vorhanden (Ungt. Hydrargyri cin., Blue pils etc.). lassen unter dem Mikroskope dieses an seiner Kügelchenform erkennen.

Quecksilberoxyd kommt in zwei verschiedenen Modificationen vor, einer rothen (Hydrargyrum oxydatum oder praecipitatum rubrum), auf trockenem Wege dargestellten, und einer gelben, durch Präcipitation gewonnenen. Beide sind in Wasser sehr schwer löslich, aber nicht ganz unlöslich. Beim Erhitzen für sich werden sie dunkler, beim Erkalten nehmen sie ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Stärkere Hitze zerlegt sie in Quecksilber und Sauerstoff; auch am Lichte werden sie (namentlich schnell das gelbe) partiell zerlegt. In ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel zeigen sich beide verschieden. Gelbes Oxyd wird von den meisten Säuren weit leichter gelöst als rothes; ganz besonders auffällig ist die Leichtlöslichkeit des ersteren in wässeriger Phosphorsäure, Essigsäure etc. Oxalsäure verwandelt das gelbe Oxyd sofort in weisses Oxalat, das rothe nicht und eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid giebt mit gelbem Oxyd beim Erhitzen schwarzes Oxychlorid, während rothes Oxyd unverändert bleibt.

Das Quecksilberoxydul ist schwarz, es wird am Lichte und in der Wärme leicht zu Oxyd und metallischem Quecksilber zerlegt. Das schwarze Hahnemann'sche Quecksiberpräcipitat entlässt beim Erwärmen Ammoniak.

Quecksilbersulfid kommt krystallinisch (Rhomboëder, meist aber nur strahlig krystallinisch) als Zinnober vor, es besitzt schön rothe Farbe und grosse Widerstandsfähigkeit gegen lösende Substanzen. Ausserdem ist eine amorphe schwarze Modification, die etwas weniger Widerstand gegen lösende Stoffe leistet, vorhanden[1]). Das rothe Sulfid ist bei Abschluss der Luft, nachdem es vorüber-

[1]) Das in der Medicin angewendete sogenannte schwarze Schwefelquecksilber wird durch Zusammenreiben von Quecksilber mit überschüssigen Schwefelblumen bereitet; es ist in ihm aus

gehend eine fast schwarze Farbe angenommen, unverändert flüchtig; das schwarze wird, unter ähnlichen Bedingungen erhitzt, ebenfalls verflüchtigt, nimmt aber bei der späteren Condensation krystallinische Form an. Beide werden beim Erhitzen an der Luft zu Quecksilber und schwefliger Säure zerlegt. Cyankalium reducirt sie, wie bereits gesagt, vollständig. Das beste Lösungsmittel für beide Sulfide ist Königswasser, in dem sich das schwarze leichter als das rothe löst. In der Lösung findet sich Schwefelsäure. Auch Schwefelnatrium löst sie. Mit salpetersaurem Silberoyd-Ammoniak wird Zinnober sofort schwarz, was zur Unterscheidung von anderen rothen Mineralfarben dienen kann. Die sonstigen Reactionen des Schwefelquecksilbers sind bereits im Voraufgegangenen erörtert worden (§. 394).

Quecksilberchlorür (Calomel) kommt ebenfalls in zwei verschiedenen Zuständen, in krystallinischer (rhombische Prismen) und in amorpher Form vor. Beide sind weiss oder blassgelblich, das krystallisirte giebt, geritzt, gelblichen Strich. In Wasser und Alkohol sind sie unlöslich; in der Hitze unverändert flüchtig zu farblosem Dampfe, ohne vorher zu schmelzen. Unter Einfluss des Lichtes werden beide allmählig reducirt. Cyankalium, auch Soda, Kalk etc. reduciren sie. In verdünnten Säuren sind sie schwer löslich, concentrirte kochende Salzsäure, auch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure löst, erstere indessen nur theilweise, indem zugleich Quecksilber abgeschieden wird. Die hier entstehenden Lösungen enthalten eine dem Oxyde analoge Verbindung. Auch einige Salzlösungen zersetzen mit der Zeit in ähnlicher Weise (selbst Kochsalz). Chlor wandelt in lösliches Chorid um, Jod und Brom wirken ebenfalls so ein, dass eine dem Oxyde correspondirende Verbindung entsteht. Lösungen von Alkalihydraten und Alkalicarbonaten, Kalk- und Barytwasser verwandeln in schwarzes Oxydul. Ammoniak liefert schwarzes unlösliches Quecksilberchlorür-Ammoniak.

Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) ist farblos krystallinisch (rhombische Prismen) und giebt farblosen Strich. Es schmilzt gegen 265° C. und siedet bei 293°, indem es unverändert sublimirt. Es ist in Wasser (in warmen weit leichter als in kaltem), in Alkohol und Aether löslich. Gegenwart von Chlorammonium und Alkalimetallchloriden macht es in Wasser leichter löslich (weil Doppelchloride entstehen). Beim Verdunsten wässriger Lösungen verflüchtigen sich nur Spuren des Chlorides. Die wässrige Lösung reagirt sauer, sie erleidet bei längerem Aufbewahren am Lichte Zersetzung zu Chlorür, Salzsäure und Sauerstoff. Wegen der fäulnisshemmenden Wirkung des Chlorides wird dasselbe in durchaus tadelnswerther Weise der Tinte zugesetzt. Eisenbahnschwellen, mit Sublimatlösung getränkt, später als Brennmaterial verbraucht, haben bereits einige Male Schaden gebracht. — Salpetersaures Silberoxyd zerlegt Quecksilberchloridlösung, indem Chlorsilber fällt. Die sonstigen Reactionen einer Lösung gehen aus dem vorher Gesagten hervor. Das Hydrargyrum praecipitatum album der Pharmacopöen hat je nach der Bereitung etwas verschiedene Eigenschaften. Man unterscheidet ein in der Wärme unschmelzbares und ein schmelzbares Präcipitat. Beide sind übrigens in Wasser schwer löslich, werden aber von demselben allmählig zersetzt. Beim Erhitzen werden sie partiell zerlegt, wobei u. a. auch Ammoniakdämpfe entwickelt werden. Deutlicher noch kann Ammoniak nachgewiesen werden, wenn man mit Kali oder Kalk erhitzt, wobei zugleich Quecksilber verflüchtigt wird. Säuren (Salz- Salpetersäure) lösen. Kali und Natronlauge zerlegen nicht zu reinem Oxyd, sondern scheiden einen gelben Körper ab, in dem noch die Hälfte des Stickstoffs und Wasserstoffs vorhanden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul krystallisirt in farblosen monoklinischen Krystallen. In Wasser ist es nicht gerade leicht löslich. Es geht in

---

diesem Grunde überschüssiger Schwefel nachweisbar. Das Präparat kann als aus Kügelchen von Schwefelblumen bestehend angesehen werden, die auf ihrer Oberfläche mit einer Schicht Schwefelquecksilber überkleidet sind. Das Hydrargyrum stibiato-sulfuratum ist ein mechanisches Gemenge aus grauem Antimonsulfuret und diesem officinellen Schwefelquecksilber.

wässriger Lösung allmählig im Oxyd über. Verdünnte wässrige Lösung scheidet Niederschläge von basischem Salz ab. Das salpetersaure Quecksilberoxyd krystallisirt in rhombischen Tafeln; es ist in wenig Wasser löslich, giebt aber beim Verdünnen der Lösung Niederschläge von gelbem basischem Salz (namentlich wenn durch Lösen des rothen Oxydes in Salpetersäure bereitet).

§. **399.** Quantitative Bestimmung des Quecksilbers kann entweder so geschehen, dass man metallisches Quecksilber, oder dass man Quecksilberchlorür, oder endlich Quecksilbersulfid darstellt und diese wägt.

Die erstere Aufgabe kann sowohl auf trocknem als auf nassem Wege gelöst werden.

In Bezug auf die Methode auf trocknem Wege, die wegen der kleinen Mengen, welche in der Regel bei den uns beschäftigenden Untersuchungen vorhanden sind, wohl selten zur Anwendung kommen wird, will ich auf Mittheilungen von Erdmann und Marchand [1]), König [2]) und auch H. Rose [3]) verweisen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers auf nassem Wege bedient man sich der salpetersäurefreien Lösungen, die man mit etwas Salzsäure versetzt und die man kurze Zeit, mit genügender Menge Zinnchlorürlösung gemischt, kocht und dann erkalten lässt. Man wäscht den Niederschlag durch Decantiren aus, bringt in ein Schälchen oder einen Porzellantiegel, erwärmt, wenn das Quecksilber noch nicht zusammengeflossen sein sollte, am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnchlorür, trocknet, soweit es geht, vorsichtig mit Filtrirpapier und endlich über Schwefelsäure bis bei mehrmals vorgenommenen Wägungen constantes Gewicht beobachtet worden.

Die Bestimmung als Quecksilberchlorür kann in allen Lösungen, die nur Oxydulsalz enthalten, direct vorgenommen werden. Oxydhaltige Lösungen müssen durch phosphorige Säure zu Oxydullösungen reducirt werden [4]). Die Fällung geschieht, da Gegenwart freier Säure nicht schadet, mittelst Salzsäure. Hat man Oxydlösungen (die übrigens Salpetersäure enthalten dürfen), so lässt man mit der phosphorigen Säure in der Kälte, oder doch nur bei mässiger Wärme 12 Stunden lang stehen, filtrirt dann auf vorher getrocknetem und tarirtem Filter das Quecksilberchlorür ab, trocknet dieses mit dem Filter bei 100° C. und wägt. 100 Theile enthalten 84,95 Theile Quecksilber.

Die Bestimmung als Quecksilbersulfid nimmt man in Oxydlösungen vor. Ist zugleich Oxydul vorhanden, so wird dieses durch Zusatz von etwas Chlorwasser in die dem Oxyd analoge Verbindungsform übergeführt. Man leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit damit gesättigt, lässt

---

1) Journal f. prakt. Chemie, Bd. 31, p. 385.
2) Ibid. Bd. 70, p. 64.
3) Poggendorff's Annal. d. Phys., Bd. 110, p. 546.
4) Poggendorff's Annal., Bd. 3, p. 529. Die dazu nothwendige phosphorige Säure braucht nicht rein zu sein, man stellt dieselbe durch Zerfliessenlassen von Phosphor an atmosphärischer Luft dar.

absetzen, filtrirt durch ein vorher getrocknetes und tarirtes Filter, trocknet mit diesem bei 100° C. und wägt. Hat man Ursache anzunehmen, dass Schwefel beigemengt ist, so kann man kleine Mengen desselben durch Schwefelkohlenstoff entfernen. Grössere Mengen nimmt man durch Auswaschen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron fort[1]). Vergl. auch §. 395 den Vorschlag Riederer's.

Ueber volumetrische Bestimmung des Quecksilbers ist einzusehen Fresenius „Anleit. zur quant. Analyse", 5te Aufl., p. 265 ff., auch Mohr „Lehrbuch der Titrirmethode", 2te Aufl., p. 368, und endlich Fresenius „Zeitschr. f. anal. Chemie", Jahrg. 2., p. 381.

§. **400.** Die Möglichkeit, das Quecksilber aus saurer Lösung der Oxydulsalze in Form von Chlorür zu fällen, bietet ein gutes Mittel, dasselbe von Arsen, Antimon und Zinn zu trennen. Von Gold gelingt die Trennung durch die Flüchtigkeit des regulinischen Quecksilbers.

Silber.

§. **401.** Zufällige Vergiftungen mit Silberverbindungen, welche zu arzneilichen, cosmetischen oder technischen Zwecken (Photographie, galvanische Versilberung, Merktinte für Wäsche) bestimmt waren, sind es wohl vorzugsweise, die hier zu berücksichtigen sind. In verbrecherischer Absicht werden selten Silberpräparate zu Vergiftungen benutzt worden sein. Auch hier vereiteln der widerlich metallische Geschmack, den die gewöhnlich zugänglichen Silbersalze, vor Allen das salpetersaure Silberoxyd besitzen, in den meisten Fällen Vergiftungsversuche. Ueberhaupt sind Vergiftungen mit Silber selten genau beobachtet. Unter den Präparaten dieses Metalles, die hier besondere Beachtung verdienen, steht das salpetersaure Silberoxyd (Höllenstein, Lapis infernalis, Argentum nitricum) oben an. Zum Färben der Haare wird vielfältig eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak angewendet, zur galvanischen Versilberung eine Doppelverbindung von Cyansilber und Cyankalium (Argentine ebenso zusammengesetzt).

§. **402.** Das Silber ist durch grosse Verwandtschaft einerseits zum Chlor, dann aber auch andrerseits zu den Albuminaten charakterisirt[2]). Es kommt ferner dem Golde nahe in der Neigung regulinische Form anzunehmen, derzufolge seine Verbindungen selbst schon unter Einfluss des Lichtes leicht reducirt und zu einer Quelle freier Säuren und vor allen Dingen activen Sauerstoffs werden können. Neben der Neigung des Silbers sich mit Chlor zu verbinden, ist auch seine grosse Verwandtschaft zum Schwefel beachtenswerth. Sowohl das Chlorid als das

---

[1]) Löwe, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 77, p. 73.

[2]) Ueber die Albuminatverbindungen des Silbers siehe eine vor längerer Zeit erschienene Arbeit von Lieberkühn, Müller's Archiv 1848, p. 285, sowie auch Emerson F. Reynolds in the Journal of the royal Dublin Society, 1864, No. 21, p. 249 (Auszug in Schmidt's Jahrbüchern, Bd. 127. p. 1).

Sulfid sind in Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer löslich. Das Chlorid wird bei Gegenwart anderer löslicher Chloride, namentlich der Alkalichloride (Chlornatrium), leichter löslich, weil Doppelsalze entstehen. Auch in Flüssigkeiten, die freies Ammoniak enthalten, löst es sich. Ob metallisches Silber im Körper gelöst werden kann, muss dahin gestellt bleiben, ebenso ob dies vom Schwefelsilber gesagt werden darf. Chlorsilber und Jodsilber werden wohl mit Hülfe von Chloriden, Albuminaten und Ammoniak theilweise innerhalb des Körpers in Lösung gelangen, theilweise indessen auch voraussichtlich in Schwefelsilber verwandelt und als solches aus dem Körper geschafft. Man hat die grauen Färbungen, die man nach Gebrauch von Silber an den Wandungen des Darmes beobachtet hat, auf Grund des Schwefelsilbers geschrieben. Im Cyansilber ist die Wirkung des Silbers mit der des Cyans combinirt.

§. 403. Ueber die Veränderungen, welche im Körper bei Silbervergiftungen vor sich gehen, wissen wir wenig. Bei innerlicher Anwendung grösserer Mengen von löslichen Silbersalzen tritt leicht Erbrechen ein. Sollte einmal Silbervergiftung mit tödlichem Ausgange erfolgen, so wird man erwarten dürfen, die Schleimhäute des Magens wesentlich verändert, und je nach der verflossenen Zeit im mehr oder minder weit vorgeschrittenem Zustande der Entzündung zu treffen. Graue Färbung der Schleimhäute wird sich vorzugsweise in den unteren Theilen des Darmes finden. In welcher Form das Silber ins Blut übergehe, wissen wir nicht, dass ein solcher Uebergang, wenigstens eines Theiles des genossenen Silbersalzes erfolge, ist durch Bogolowsky bewiesen [1]). Er macht eine durch das Silber erfolgende Zersetzung des Haemoglobins wahrscheinlich. Ueber das Verhalten der Leber, auch in Betreff eines Ueberganges in den Harn sind wir insofern unterrichtet, als Bogolowsky nachgewiesen, dass bei mit Silberpräparaten vergifteten Kaninchen der (oft eiweisshaltige) Harn und der Inhalt der (stark gefüllten) Gallenblase Silber enthielten. Eine Ablagerung von Silber in den Nieren, Nebennieren und dem Plexus choroideus beobachtete Lionville auch bei einer Frau, welche 5 Jahre vor dem Tode Höllensteinkur durchgemacht hatte [2]) Auch Mayençon und Bergeret haben dargethan, dass das bei Menschen und Kaninchen gereichte Silbersalz sich schnell im Körper verbreitet und langsam durch Harn und Faeces wieder ausgeschieden wird [3]). Der jüngere Orfila will bei Thieren noch monatelang nach innerlicher Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd Silber in der Leber nachgewiesen haben. Ob bei äusserlicher Anwendung grösserer Mengen Silbersalz Aufnahme ins Blut erfolgt, ist noch nicht entschieden. Jedenfalls wird ein solcher erst dann stattfinden können, wenn sehr bedeutende Mengen angewendet worden sind, da sowohl Epi-

---

1) Arch. f. path. Anatomie, Bd. 46, p. 409.
2) Gaz. méd. de Paris. Jg. 1868, No. 39.
3) Journ. de l'anatomie et de la physiolog. Jg. 1873, p. 389.

dermis, wie Cutis, Muskelfleisch etc. grosse Mengen Silber zu unlöslichen Albuminatverbindungen binden, die später nach Aussen abgestossen werden.

Für chronische Silbervergiftungen, wenn sie einmal vorkommen sollten, würde noch zu beachten sein, dass bei ihnen allmählig (nach etwa sechsmonatlichem Gebrauch und nachdem etwa 24 Grm. Höllenstein genommen worden sind) sich in der Haut eine eigenthümliche blaue Färbung zeigt, welche voraussichtlich von dort abgelagerten Silberverbindungen herrührt, und die selbst nach Verlauf vieler Jahre nicht wieder schwindet.

§. **404.** Die bei äusserlicher Anwendung von Höllenstein entstehenden schwarzen Färbungen der Haut (Höllensteinflecken) sind als solche unverkennbar. Von Tintenflecken unterscheiden sie sich dadurch, dass sie mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure etc.) nicht, wohl aber, mit Cyankaliumlösung oder einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron betupft, heller werden oder gänzlich schwinden[1]). Von Flecken, die durch Buchdruckerschwärze entstanden sind, sind sie dadurch leicht zu unterscheiden, dass sich diese mit Fett (Mandelöl etc.) erweichen und theilweise abreiben lassen.

§. **405.** Käme dem Gerichtschemiker einmal die Frage vor, ob die Haare einer Person mit Silbersalzen schwarz gefärbt sind, so wird er sich zu erinnern haben, dass auf ihnen Silber abgelagert sein muss. Es wird dann nicht schwer sein, schon aus der Asche von nicht allzuviel Haaren deutliche Reactionen des Silbers zu erlangen.

§. **406.** Betreffend die Abscheidung der Silberverbindungen aus Gemengen mit organischen Stoffen ist zu bemerken, dass das Metall erst dann nachweisbar wird, wenn die Albuminate zerstört sind. Ausserdem ist nun ferner zu beachten, dass selbst in ziemlich stark sauren Flüssigkeiten Silberchlorid sehr schwer löslich ist. Erst in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration lösen sich einigermaassen grössere Mengen des Chlorides, und auch diese werden zum grössten Theil ausgefällt, sobald man mit Wasser verdünnt. Da nun in Gemengen mit organischen, namentlich thierischen Stoffen kaum jemals Chlornatrium oder Chlorkalium fehlen wird, so wird auch selbst, wenn man die Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure vollenden könnte, dennoch Chlorsilber entstehen, welches theilweise von vorne herein unlöslich wäre, theilweise beim Verdünnen mit Wasser ungelöst ausfallen würde.

Zerstört man die organischen Substanzen (nach §. 339 Meth. I) mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, so wird es von der Menge des Silbers und der Concentration der Salzsäure abhängen, ob das entstandene Chlorsilber vollkommen in Lösung übergeht, oder ob nur ein Theil desselben gelöst wird. Eine solche Lösung setzt oft beim Erkalten einen Theil des Chlorsilbers als weissen amorphen Niederschlag ab, der sich, so lange

[1]) Auch dort, wo sie auf Wäsche vorkommen, kann man diesen Umstand benutzen, um sie zu recognosciren.

er mit der Flüssigkeit, aus der er sich abgeschieden, in Berührung bleibt, wenig verändert und erst dann, wenn er abfiltrirt, und durch Auswaschen gereinigt worden, am Lichte allmählig reducirt und dunkler gefärbt wird. Auch nach dem Verdünnen mit Wasser geben die erhaltenen Lösungen oft den weissen amorphen Niederschlag, indessen bleibt meist, wenn auf die eine oder andere Weise der Niederschlag entstanden, soviel in Lösung, dass Schwefelwasserstoff in derselben einen schwarzen Niederschlag erzeugt.

Verpufft man (nach §. 339 Meth. XI) mit salpetersauren Salzen, so wird es von der Temperatur des Gemenges abhängen, ob das Silber als Chlorid, oder theilweise als salpetersaures Salz zurück bleibt, oder ob es (falls mit Alkali übersättigt worden) zu Metall reducirt wird.

Da es namentlich bei solchen Untersuchungen, bei denen man nicht a priori ziemlich sicher ist, dass Silber vorhanden, immer wünschenswerth bleibt, einen Gang zu befolgen, durch den man möglichst alle Stoffe der Gruppe zur weiteren Prüfung vorbereiten kann, so möchte ich auch hier empfehlen, die erste Zerstörung der organischen Stoffe mit chlorsaurem Kali und Salzsäure auszuführen. Man nimmt dieselbe ganz wie früher beschrieben vor, richtet aber seine besondere Aufmerksamkeit darauf: a) ob die Flüssigkeit klar, oder ob in derselben ungelöste Massen vorkommen, deren Aussehen an das des Chlorsilbers erinnert, und b) ob sie beim Erkalten oder Verdünnen vielleicht einen solchen Niederschlag absetzt. Es ist gerade zur Entscheidung der in b. berührten Frage wünschenswerth, nach dem Zerstören mit chlorsaurem Kali die Flüssigkeit kochend heiss und so concentrirt als möglich zu filtriren und erst nach dem Filtriren abzukühlen resp. zu verdünnen.

Gesetzt den Fall, dass von vorne herein ein unlöslicher Theil zurückgeblieben wäre, den man mit den Ueberresten der organischen Substanz abfiltrirt hat, so ist dieser, nachdem er genügend ausgewaschen, mit kohlensaurem Kali oder Natron zu versetzen, mit salpetersaurem Salz zu mengen, auszutrocknen und im Porzellantiegel zu verpuffen. Auch hiezu kann man sich des salpetersauren Ammoniaks bedienen. Nach dem Verpuffen muss man auf der Gebläselampe längere Zeit erhitzen. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser ausgezogen. Hat man stark genug und mit überschüssigem Carbonat erhitzt, so muss das Silber im regulinischen Zustande zurückbleiben. Man trennt dasselbe durch Auswaschen von den begleitenden Stoffen und löst in Salpetersäure, um weiter zu prüfen. Die durch Wasser ausgewaschenen Substanzen müssen noch weiter untersucht werden, ob noch Silbersalz unzersetzt darin vorhanden. Ebenso muss der nach Behandlung des vermeintlichen Silberrückstandes mit Salpetersäure etwa ungelöst bleibende Antheil auf Chlorsilber geprüft werden.

Das nach dem Verdünnen oder Erkalten aus der heiss filtrirten, durch chlorsaures Kali und Salzsäure gewonnenen Flüssigkeit sich Abscheidende wird ebenfalls (nach 12—24 Stunden) abfiltrirt und ausgewaschen. Es wird für den Fall, dass in der That Silber vorhanden war, Chlorsilber sein. Wird dieses noch feucht mit sehr verdünnter Kali- oder Natronlauge

versetzt, dann unter Zusatz von ameisensaurem Natron erhitzt, so geht es in regulinisches Silber über. Letzteres wird gut ausgewaschen und dient dann, ebenfalls in Salpetersäure gelöst, zu Anstellung der Identitätsreactionen des Silbers. Die Reduction des Chlorsilbers kann auch so ausgeführt werden, dass man mit etwas Schwefelsäure versetzt und ein Stückchen Zink (besser noch Magnesium) in die mit Wasser angeschüttelte Substanz bringt (die übrigens auch vorher getrocknet und geschmolzen sein kann). Nach der Reduction entfernt man das überschüssige Zink durch verdünnte Schwefelsäure und wäscht das fein vertheilte Silber mit Wasser aus.

§. **407.** Hat die Flüssigkeit beim Erkalten oder Verdünnen keinen Niederschlag von Chlorsilber fallen lassen, oder ist dasselbe bei dieser Gelegenheit nicht vollständig abgeschieden, so wird erstere mit Schwefelwasserstoff gesättigt; der sich abscheidende schwarze Niederschlag von Schwefelsilber, nachdem er sich sedimentirt hat, abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Er ist unlöslich in Ammoniak, Schwefelammonium, Schwefelalkalien und mässig verdünnter Salzsäure, löst sich aber beim Erwärmen in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration zu salpetersaurem Silberoxyd.

§. **408.** Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd werden durch Abdunsten von der anhängenden überschüssigen Säure befreit. Der (neutrale) Rückstand wieder in Wasser gelöst, wird zu folgenden Identitätsreactionen angewendet:

1) Ammoniak giebt braunen Niederschlag, der sich bei Ueberschuss des Fällungsmittels leicht wiederum löst.

2) Salzsäure und lösliche Chloride geben weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, der sich in Ammoniakliquor, auch in Cyankalium [1]) und in unterschwefligsaurem Natron leicht löst. Der Niederschlag wird am Lichte violett. Für sich erhitzt, schmilzt er, erträgt aber Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. Mit Soda, Kohle und anderen reducirenden Substanzen erhitzt, wird er zu Metall reducirt. Noch feuchtes, frisch gefälltes Chlorsilber wird beim Kochen mit Kalilösung und Traubenzucker oder ameisensaurem Natron ebenfalls reducirt. Bromkalium fällt gelblichweissen, Jodkalium gelblichen Niederschlag.

3) Kupferblech überzieht sich in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einem weisslichen Ueberzuge von metallischem Silber, der nicht verflüchtigt werden kann. Auch Eisen, Zink, Magnesium fällen regulinisches Silber, ebenso schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und andere reducirende Stoffe. Auf diese Thatsache basiren Mayençon und Bergeret ein Verfahren um Silber im Harne etc. aufzusuchen. Sie

[1]) Die Lösung in Cyankalium kann man der Elektrolyse unterwerfen, indem man als positiven Pol ein Stückchen Graphit (aus einem Bleistift), als negativen einen Kupferdrath benutzt. Auf letzterem setzt sich das Silber als metallischer Niederschlag ab. Ein Kupferzinkelement genügt zur Erregung des galvanischen Stromes. Der Silberbeschlag darf beim Erhitzen, wie oben gesagt, nicht verflüchtigt werden. Nickles Jahresbericht f. d. Chem., Jahrg. 1862, p. 610.

lassen in demselben einen mit Platindrath umwundenen Zink- oder Magnesiumstab eine Zeitlang verweilen. Das auf dem Platin abgeschiedene Silber wandeln sie durch Chlorgas in Silberchlorid oder durch Salpetersäuredämpfe in Nitrat um, drücken dann auf mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit oder Wasser befeuchtetes Filtrirpapier und machen hier das Silber entweder durch eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, oder Pyrogallussäure, oder durch unreines Wasserstoff (Leuchtgas) sichtbar. Empfindlichkeitsgrenze 1:200000. — Gold, Palladium, Blei, Wismuth und Kupfer constatiren sie in ähnlicher Weise.

4) Schwefelwasserstoff und auch Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelsilber, welches, getrocknet und mit Cyankalium geglüht, zu Silber reducirt wird. Da aber dieses bei der obwaltenden Temperatur (auch im Strome von Wasserstoff) nicht flüchtig ist, so entsteht kein Auflug, der zu Verwechslungen mit Arsen, Antimon oder Quecksilber Anlass bieten könnte. Von den Schwefelniederschlägen des Zinns und Goldes unterscheidet er sich durch Unlöslichkeit im Schwefelammonium.

Hat man Material genug, so kann man auch noch folgende Reactionen anstellen:

5) Kali- oder Natronlauge müssen aus den Lösungen des Silbersalpeters braunes Silberoxyd fällen; dasselbe ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich.

6) Kohlensaure Alkalien fällen weisses kohlensaures Silberoxyd, das in Salpetersäure leicht löslich ist.

7) Kohlensaures Ammoniak liefert weissen Niederschlag, im Ueberschuss der Lösungsmittel löslich,

8) Phosphorsaures Natron gelben Niederschlag, sowohl in Salpetersäure wie in Ammoniak löslich,

9) Gelbes Blutlaugensalz weissen Niederschlag,

10) Rothes Blutlaugensalz rothbraunen Niederschlag,

11) Cyankalium weissen käsigen Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich zu farbloser Lösung,

12) Chromsaures Kali braunrothen Niederschlag, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich.

13) Aus verdünnter ammoniakalischer Lösung von Silber schlägt Aldehyd allmählig einen Silberspiegel nieder. Ist ein solcher zu erlangen, so kann man ihn als Corpus delicti vorstellen.

§. **409.** Die Frage, in welcher Form das Silber in die zu untersuchende Substanz gelangte, ist schwer chemisch zu lösen, wenn es nicht gelingt, die Säure oder säureähnliche Substanz noch nachzuweisen, mit der es verbunden war (Salpetersäure, Cyan, Jod etc.) Findet es sich als Chlorsilber, so ist immer zu fragen, ob dieses sich im vorliegenden Gemische erst gebildet, oder ob es als solches in dasselbe gelangte. Bei Vergiftungen mit tödlichem Ausgange wird die Section schon Anhaltepunkte gewähren für die Beantwortung dieser Frage. Da Chlorsilber sich langsam und wohl erst in demjenigen Theile des Darmkanales

löst, welcher unterhalb des Magens gelegen, da andererseits die löslichen und besonders die in Lösung befindlichen Verbindungen des Silbers sogleich auf die ersten Schleimhäute (Mundhöhle, Oesophagus, Magen) wirken, mit denen sie in Berührung kommen, so wird schon aus der Stelle, wo sich die Wirkung auf die Schleimhäute nachweisen lässt, auf die Natur der angewendeten Verbindung geschlossen werden können. Man hat auch die Frage nicht ausser Acht zu lassen, ob das gefundene Silber nicht in Form einer Silbermünze etc. verschluckt gewesen, da in diesem Falle von einer Vergiftung kaum jemals die Rede sein kann.

In Leichen würde auch das Silber lange Zeit nachweisbar sein.

§. **410.** Metallisches Silber ist durch seinen starken Metallglanz, seine fast weisse Farbe ausgezeichnet. Es krystallisirt regulär (elektrolytisch ausgeschieden in Hexakisoctaëdern). Sein spec. Gewicht ist durchschnittlich gleich 10,50. Es schmilzt bei 1040° C., ist bei stärkerer Hitze etwas flüchtig, spratzt beim Erkalten. An der Luft verändert es sich nicht.

Salpetersaures Silberoxyd krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln und zwar wasserfrei, gleicht demnach in der Zusammensetzung völlig dem sogenannten Argentum nitricum fusum. Es ist in Wasser leicht löslich (etwa in gleichen Theilen). Die Lösung hat höchst widerlichen metallischen Geschmack; sie wird namentlich unter Einfluss des Lichtes bald zersetzt, indem sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Erhitzt, zersetzt das Salz sich, namentlich heftig verpufft es bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle oder organischen Stoffen.

§. **411.** Quantitative Bestimmung des Silbers kann entweder so geschehen, dass man dieses als Schwefelsilber oder auch als Chlorsilber fällt und wägt.

In beiden Fällen ist zunächst das Silber entweder als regulinisches Metall oder Schwefelsilber abzuscheiden, dann wiederum in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zu verdunsten und der Rückstand, in Wasser gelöst, weiter zu behandeln.

Will man als Schwefelsilber bestimmen, so behandelt man letztere Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt auf vorher getrocknetem und tarirtem Filter möglichst schnell ab und behandelt, falls man fürchtet, dass freier Schwefel in den Niederschlag übergegangen, mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron[1]). Das Schwefelsilber wird auf dem Filter bei 100° C. getrocknet und dann gewogen. 100 Theile desselben entsprechen 87,07 Silber.

Als Chlorsilber fällt man aus der mittelst Salpetersäure wiederum angesäuerten Lösung mit Salzsäure. Den Niederschlag lässt man im Dunkeln einige Stunden absetzen und filtrirt dann auf vorher tarirtem Filter ab. Der Niederschlag kann bei 110° C. getrocknet und dann gewogen werden[2]). Es steht übrigens nichts im Wege, das Chlorsilber vom Filter abzukratzen, das Filter zu verbrennen, die Asche desselben mit dem Chlorsilber im Porzellantiegel zu glühen und dann zu wägen. 100 Theile Chlorsilber enthalten 75,28 Theile Silber.

---

1) Löwe a. a. O.

2) Vergl. Wittstein in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 2, p. 157.

Blei.

§. 412. Acute Bleivergiftungen gehören wegen der bedeutenden Dosen des Giftes, die hiezu nöthig und des äusserst unangenehmen Geschmackes der löslichen Bleipräparate zu den Seltenheiten. Häufig dagegen sind die chronischen Bleivergiftungen. Es ist hier eben daran zu erinnern, dass Blei ein in der Technik häufig gebrauchtes Element ist, welches als solches lange nicht so widerstandsfähig gegen chemische und physikalische Einflüsse ist, als man früher glaubte. In den metallurgischen Etablissements, den Glashütten u. s. w., in denen mit Blei gearbeitet wird, verflüchtigen sich oft nicht unbeträchtliche Quantitäten desselben, die theilweise im Dampfzustande, theilweise und ganz besonders als Bleistaub die Gesundheit der Arbeiter gefährden. (Mit Mennige bereitetes Siegellack, mit demselben gefärbte Wachskerzen etc.). Auch in den Töpfer- und Malerwerkstätten, den Buchdruckereien verursachen verstäubende Bleipräparate[1]) oft üble Zufälle. Was den Einfluss anbetrifft, den chemische Agentien auf das Blei ausüben, so ist hier an die Wirkung des Wassers auf metallisches Blei zu erinnern. Mag auch luftfreies und von gelösten festen Stoffen freies Wasser ohne nachweisbaren Einfluss auf Blei bleiben, so kann doch nicht geleugnet werden, dass das in unseren Küchen angewendete lufthaltige und mit gelösten organischen und unorganischen Stoffen mehr oder minder beladene Wasser in relativ beträchtlicher Menge Blei aufzunehmen vermöge. Bleireservoire und Bleiwasserleitungen haben sich an vielen Orten als unzweckmässig und gesundheitsgefährlich erwiesen[2]).

---

[1]) Vergl. z. B. Aschambault im Journ. de Chim. méd., Jahrg. 1870, May 220.

[2]) Die Literatur über diesen Gegenstand ist eine umfangreiche und nicht selten findet man Widersprüche in den einzelnen Angaben. Ich verweise vorzugsweise auf folgende Arbeiten: Christison „A treatise of poisons". — Edinburgh 1845, p. 515. — Handwörterbuch für die Chemie, Artikel Blei. — Elsner's chem. techn. Mitth., Jahrg. 1854—1856. — Graham-Otto II. Abtheil. III. (Aufl. 3, p. 312.) — Calvert in Dingler's polytech. Journal, Jahrg. 1862. — Kersting im Correspondenzenblatte des Rigaer naturw. Vereins, 1863. — Max Pettenkofer in Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. IV, p. 42. — Köhler in der Zeitschr. f. ges. Naturw., Jahrg. 1868, Bd. 31, p. 346. — Pappenheim „Die bleiernen Utensilien für das Hausgebrauchswasser", Berlin 1868. — Hirschwald (eine äusserst gründliche Studie der Verhältnisse, unter welchen Blei gelöst wird). — Reinveillier „Empoisonnement des eaux potables par le plomb", Paris 1870. Dentu. Шраппъ in der Сѣв. Почта. Jahrg. 1864. — Die vor Pappenheim gesammelten Erfahrungen lassen sich in folgenden allgemeinen Sätzen zusammenfassen. Wasser nimmt um so mehr Blei auf, je weniger Salze (namentlich kohlensaure) und je mehr Gase, und besonders freie Kohlensäure, es enthält. Gelöste organische Stoffe scheinen mehr oder minder Abweichungen von dieser Regel bedingen zu können. Dort, wo man hartes und dabei luftarmes Wasser hat, kann eine Bleileitung ohne Nachtheil sein, nicht aber ein Bleireservoir, welches Zutritt und damit Aufnahme von Luft gestattet. Der an den Bleiröhren sich allmählig ablagernde Ueberzug von basischen Carbonaten kann bis zu einem gewissen Grade das darunter gelegene Metall vor Einwirkung des Wassers schützen, ist aber insofern

Die Anwendung von Bleifolie als Emballage von Chocolade, Schnupf-

nicht zu übersehen, als er abblättern und im Wasser suspendirt werden kann. Die durch Pappenheim gesammelten Erfahrungen ergeben Folgendes.

Sauerstofffreies, völlig reines Wasser ist ohne alle Wirkung, ebenso Wasser, welches nur Schwefelwasserstoff gelöst hat. Bei der Einwirkung von sauerstoffhaltigem Wasser, welches sonst keinen Stoff gelöst enthält überkleidet sich das Blei mit einer oxydischen Schicht, das Wasser selbst nimmt Bleioxydhydrat auf. Die Menge des gebildeten Oxydes ist abhängig von der Oberfläche des Bleies, dem Gehalte des Wassers an Sauerstoff und der grösseren oder geringeren Möglichkeit, den an das Blei abgegebenen Sauerstoff durch neue Aufnahme aus der Luft zu ergänzen. Wasser, welchem geringer Zusatz von Kali-, Baryt-, Kalkhydrat gemacht wurde, wirkt energisch auf Blei, die Oberfläche des letzteren bleibt blank, die Flüssigkeit löst die Doppelverbindung des Bleioxydes mit den vorhandenen Basen. Wasser mit wenig Chlorwasserstoff afficirt Blei bei Luftzutritt. Dass die Oberfläche des Metalles bedeckende Chlorblei ist durchsichtig. Schwefelsäure wirkt ähnlich, nur ist das entstehende Sulfat undurchsichtig und die Oberfläche des Bleies erscheint deshalb matt. In kohlensäurehaltigem Wasser wird unter gleichen Bedingungen das Metall dunkelgrau und matt, weisse Absätze bilden sich reichlich; das Wasser selbst löst wenig. Lufthaltiges, wenig Kohlensäure haltendes Wasser lässt in offenen Gefässen basisch kohlensaures Bleioxyd neben Oxyd und Oxydhydrat entstehen. Zugleich sieht man in letzterem Falle salpetrige Säure, wahrscheinlich als Ammoniaksalz sich bilden. Alles das geschieht auch, wenn Blei der freien Luft exponirt ist, also z. B. auf Bleidächern etc. Die Deckschichten, welche sich auf Blei bilden, welches von Zeit zu Zeit benetzt wird und dann wieder an der Luft abtrocknet, sind blendend weiss, springen leicht und bekommen Risse. Sind sie dünn, so löst Wasser reichlich Blei (Neubildung von Oxydhydrat), sind sie dick, so geht oft in Tagen kein Blei in Lösung. Gemenge von gleichem Vol. lufthaltigen und mit Kohlensäure gesättigten Wassers wirken in verschlossenen Gefässen so, dass das Blei in 8—14 Tagen grau und mit einem Ueberzuge von neutralem Bleicarbonat versehen werden; auch das Wasser hat dann von letzterem Salze (1:30000—20000) oder, bei Mangel von Kohlensäure, Oxydhydrat gelöst. Ist zugleich auch metallisches Eisen zugegen, so wird mit diesem auch Blei gelöst, aber wie es scheint, später wieder vollständig ausgefällt. Pappenheim sah, dass bei Einwirkung lufthaltigen Wassers, in welchem organische Substanzen (Rohrzucker, Weingeist, Harnstoff, Salicin, neutrale Excremente, das Lösliche aus Coniferenholz etc.) vorhanden waren, an sich die Oxydation nicht beeinflussen, einzelne sogar dieselbe hindern, dass aber manche dieser Stoffe chemischen Metamorphosen unterliegen können, deren Produkte auf den Verlauf des Processes nicht ohne Einwirkung bleiben. Lufthaltige Lösungen saurer Carbonate wirken wie die entsprechenden Lösungen der Kohlensäure. Etwa 120 Milligr. Natriumbicarbonat im Lit. Wasser hindert das Gelöstwerden von Blei, ebenso Lösung von Kalkcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser, selbst bei Gegenwart organischer Substanzen, salpetrigsauren Ammoniaks oder von Chlorammonium. Concentrirte Lösungen der Sulfate des Natriums, Ammoniums, Magnesiums und Aluminiums, ebenso der Chloride des Calciums, Ammoniums, Aluminiums, der Nitrate des Kaliums, Ammoniums und des Magnesiums, des Natriumacetates und Kaliumtartrates lösen Blei, desgleichen nehmen $^1/_{2000}$ Lösungen von den Sulfaten des Kaliums, Ammoniums, Calciums, Magnesiums, des Alauns, der Chloride des Ammoniums, Calciums und Magnesiums, der Nitrate des Kaliums, Ammoniums, Calciums, Strychnins und Brucins, endlich des Natriums Blei auf. Dagegen wird das Blei nicht gelöst von concentrirten Solutionen des Natriumchlorides, des neutralen und

taback[1]), überhaupt Nahrungs- und Genussmitteln, die nicht ganz trocken sind, oder welche Neigung zeigen, Feuchtigkeit anzuziehen, hat ebenfalls zu höchst unangenehmen Zufällen Anlass gegeben. Ebenso die Benutzung bleierner Geräthschaften bei Bereitung von Speisen (Bier- und Weinpumpen aus Blei). Wenn, wie bereits früher erwähnt wurde, das Zinn, welches zu den im Hauswesen benutzten Geräthschaften verarbeitet wird, bleihaltig ist, so ist auf die Frage, ob und wann solche Geräthe gesundheitsgefährlich sind, ebenfalls früher (§. 379) eingegangen worden. Ich will hier ferner auf die Benutzung von Schrotkörnern zum Reinigen von Flaschen hinweisen, die hie und da gebräuchlich ist. Wie schon gesagt, enthält das Schrot neben Blei stets eine ziemlich bedeutende Menge Arsen. Aber auch abgesehen davon, ist namentlich bei Wein- und Bier- (Porter-) Flaschen durch die Form der Flasche Gelegenheit geboten, dass sich einzelne Körner am Boden festklammern, die dann, wenn die Flasche mit Wein oder Bier gefüllt wird, allmählig theilweise gelöst werden. Gerade in dem aus England auf Flaschen importirten Porter habe ich, ebenso

---

sauren Natriumcarbonates, des einfach und zweifach Kaliumchromates und des Natriumphosphates, endlich die $^1/_{2000}$ Lösungen des Natriumchlorides und des neutralen Natriumcarbonates. Wenn neutrale Salze mit Säuren oder sauren Salzen zusammen gelöst sind, so reagiren sie erst, nachdem die letzteren ihre Action vollendet haben.

Wenn einzelne Beobachter abweichende Resultate erzielt haben, so erklärt Pappenheim diese theilweise daraus, dass sie mit unreinen Bleisorten gearbeitet haben, bei denen fremde Beimengungen oft die Reactionen der einzelnen Körper modificiren, theilweise auch daraus, dass das Blei keine reine Oberfläche gehabt (kleine Quantitäten von Fett etc. sind schon von grossem Einfluss).

Unter den bisher vorgeschlagenen Schutzmitteln verwirft Pappenheim die Kautschuk- und Guttaperchaeinlagen, weil sie allmählig brüchig werden; die Verzinnung, weil sie Lücken lässt; die Incrustirung durch Schwefelblei, weil dieses sich abblättert, auch zu Sulfat oxydirt werden kann; die Filtration durch Kohle, weil letztere zu langsam absorbirt, auch fein suspendirtes Hydrat etc. hindurchlässt und die Niederschlagung durch Eisen, weil sie zu langsam wirkt. Für einzelne Zwecke glaubt er Ueberzüge von Paraffin empfehlen zu können. In Betreff seiner hierauf gerichteten Vorschläge, sowie der sonstigen Schlüsse, welche der Verfasser aus seinen Versuchen zieht, verweise ich auf das Original.

Ueber Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Blei wäre ferner noch einzusehen Meier in den Chemical News. T. 25, p. 292 (1872) und im Arch. f. Pharm. Bd. 3 (3 R.), p. 26 (1873) und mehrere Abh. im Jahrg. 1874 der Compt. rend. — In jedem Falle kann ein endgültiger Entscheid, ob das in einem Orte durch Bleiröhren gelieferte Wasser gesundheitsgefährlich sei, nur auf Grundlage chemischer oder physiologischer Versuche geliefert werden.

[1]) Flinzer hat eine Anzahl käuflicher Schnupftabake und ihre Emballage untersucht. Von zehn Fabriken lieferten fünf in reine Zinnfolie verpackt; ihr Tabak war bleifrei. Zwei versandten in bleihaltigem Zinn und ihr Fabrikat enthielt Blei. Drei hatten reine Bleiverpackung. Bei einer Probe der letzteren fand er im Innern des Päckchens 0,31 %, unmittelbar am Rande 0,76 % Blei. Vjschr. f. ger. Med., Bd. 9 (N. F.), p. 175.

wie Hassenstein, mehrmals Schrotkörner gesehen, deren Oberfläche schon verrieth, dass von dem ursprünglichen Korne beträchtliche Mengen in die Flüssigkeit übergegangen sein mussten[1]). Endlich ist an die Benutzung von Bleipräparaten (Bleioxyd, Mennige etc.) zur Herstellung von Bleiglasur auf irdenen Geschirren zu erinnern. Das Blei liegt dort in Form eines Silicates vor, welches nicht immer unempfindlich gegen Einwirkung von Wasser, namentlich lufthaltigem, auch nicht gegen den Einfluss saurer Flüssigkeiten (verdünnter Essig etc.) ist[2]). Auch Geräthe, die mit einem, Bleiweiss oder Mennige haltenden Oelfarbenüberzuge versehen sind, sollten nicht mit sauren Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, die man später geniessen will[3]). (Conditorwaaren, Oblaten etc. mit Bleifarben — Chromgelb u. s. w. gefärbt. Visitenkarten und Mehl mit Bleiweiss versetzt, oder mit Mühlsteinen bereitet, bei denen man Lücken mit Blei ausgefüllt. Mit Bleizucker verfälschter Wein.) Endlich will ich noch an die cosmetische Verwendung von Blei und Bleipräparaten als Schminke und Haarfärbemittel erinnern, die häufiger zu Vergiftungen geführt hat[4]). Selbst nach Benutzung von Rosshaaren, welche mit Bleiverbindungen gefärbt waren, hat Hitzig bei 7 Personen Erkrankungen wahrgenommen[5]).

§. **413.** Ausser dem metallischen Blei, den zum Glasiren etc. gebrauchten Silicaten, dem Bleioxyde (Lithargyrum) und der Mennige (Minium), ferner dem Bleiweiss (basisch-kohlensaures Bleioxyd — Cerussa) sind folgende Verbindungen des Bleies hier beachtenswerth: Bleisuperoxyd, Schwefelblei, Bleizucker (essigsaures Bleioxyd — Plumbum aceticum), chromsaures Bleioxyd; von besonders als Heilmittel gebrauchten Präparaten: das Jodblei, das basisch-essigsaure Bleioxyd (Plumbum aceticum basicum — Acetum plumbicum) und seine Mischungen — Aqua Goulardi etc., das phosphorsaure und salpetersaure Bleioxyd (Emplastrum plumbicum). Von diesen sind das neutrale und basisch-essigsaure, ferner das salpetersaure Bleioxyd in Wasser löslich.

§. **414.** Hinsichtlich der Wirkung des Bleies und seiner Prä-

---

1) Ueber einen Fall, in dem man Vergiftung von Rindern auf Rechnung von zufällig genossener Bleifolie (Emballage von Thee) schreibt, vergl. Cartwright Edinburgh. Veter. Review 1863, p. 481, — im Auszuge Schmidt's Jahrbücher f. d. gesammte Medicin, Bd. 127 (1865), p. 110.

2) Vergl. ärztl. Intelligensblatt f. Baiern., Jahrg. 1869, Buchner's Rep. f. Pharm., Bd. 19, p. 1 und Med. Centrbl., Jahrg. 1869, p. 400.

3) Vergiftung mehrerer Arbeiter durch Apfelwein, der in schadhafter Mühle bereitet und bleihaltig geworden, vergl. Pharm. Journ. and Transact. V. 9, p. 395. — Bleinitoxication bei mehreren Personen nach Genuss von Bier, welches mit Mennigkitt in Berührung gewesen, v. Taylor im Lancet, Jahrg. 1871, Nr. 19. — Ueber eine andere, zu welcher in Bleitrögen gekühltes Ingverbier Anlass gegeben, ist nachzulesen bei Mac Kellar im Glasgow. med. Journ., Jahrg. 1871, Nov., p. 123.

4) Vergl. z. B. Schotten in Virchow's Archiv, Bd. 18, p. 177.

5) „Studien über Bleivergiftung". Berlin 1868.

parate ist eine Aehnlichkeit mit dem Silber nicht zu verkennen. Auch hier ist eine auffällige Verwandtschaft zu den Albuminaten und zum Chlor, mit welchem letzteren das Blei ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Chlorid giebt (wenn dasselbe auch allerdings minder schwer löslich als Silberchlorid ist). Dabei ist zu bemerken, dass das Blei leichter oxydirbar als Silber, minder geneigt, reducirt zu werden, und dass seine löslichen Salze, namentlich das salpetersaure, minder energisch ätzend wirken als Silbersalze. Endlich ist sein Sulfat weit schwerer löslich als schwefelsaures Silberoxyd, während das Schwefelblei mindestens ebenso widerstandsfähig gegen lösende Einflüsse als Schwefelsilber ist.

Das Bleioxyd, die Mennige (die beim Behandeln mit vielen verdünnten Säuren in Bleioxydsalz und Superoxyd zerfallen), das Bleiweiss, das Jodblei und phosphorsaure Bleioxyd vermögen sich im thierischen Körper zu lösen, auch vom metallischen Blei kann wohl etwas Aehnliches behauptet werden. Ob Bleisuperoxyd im Körper gelöst wird, ist noch zweifelhaft.

§. **415.** Ueber die Form, in der das Blei im Körper resorbirt wird, ist ebenfalls nicht viel bekannt. Dass dabei die Albuminate eine Function haben, ist aber auch hier wahrscheinlich. Bei Bleivergiftungen hat man Bleigehalt in Nerven, Lungen, Milz, Leber, Nieren, Muskeln, Knochen und anderen Theilen des Körpers nachgewiesen. Ein besonderes Absorptionsvermögen eines der genannten Körpertheile für Blei ist ausser für die Leber und die Knochen nicht nachweisbar. Letztere scheinen nach Gusserow's Beobachtungen namentlich sehr bedeutende Mengen aufnehmen zu können, was bei der auch sonst erwiesenen Fähigkeit des Bleies, Calciums in dessen Verbindungen zu substituiren (Isomorphie des Apatits und Pyromorphits, des Arragonits und kohlensauren Bleies — Plumbocalcit), nicht Wunder nehmen kann. Durch den albuminhaltigen und mitunter icterischen Harn wird sicher ein Theil des Bleies aus dem Körper excernirt [1]), wahrscheinlich aber ein nicht unbeträchtliches Quantum mit den festen Excrementen. Das Blei ist in den Excrementen sicher theilweise als Schwefelblei vorhanden. Ob durch den Speichel, die Galle und andere vom Körper abgesonderte Flüssigkeiten Blei abgeschieden wird, ist unerwiesen.

§. **416.** Ueber die pathologischen Veränderungen, die im Körper bei Bleivergiftungen vorkommen, ist wenig bekannt. In acuten Fällen wird sich sicher die Schleimhaut des Magens und Darmtractus ziemlich stark afficirt zeigen, indessen nicht in dem Maasse, wie dies bei Vergiftungen mit Silber stattfindet. Weisse Massen von Bleialbuminat finden sich dann meistens, namentlich an der Magenschleimhaut. Für die Diagnose chronischer Bleivergiftungen kann die oft eintretende Trocken-

---

[1]) Vergl. Gusserow a. a. O. Derselbe konnte im Harne eines Hundes, der 27 Tage lang täglich 2 Gramm schwefelsaures Bleioxyd erhielt, Blei nachweisen, und zwar nach der Methode, die wir später als von ihm aufgestellt besprechen werden. Ferner vergl. Heubel.

heit der Schleimhäute und die in deren Folge beobachtete Stuhlverstopfung), die welke icterische Beschaffenheit der Haut, die vermehrte Speichelsecretion, der üble Geruch des Athems, die eingezogenen Bauchdecken und Kolikschmerzen, die Krämpfe (Athralgie) und Paralysen, namentlich der Extremitäten, endlich nach dem Tode der Sectionsbefund (katarrhalischer Zustand der Darmschleimhaut, Verengerungen an einzelnen Stellen des Darmes, gelbliche Färbung, auch Hypertrophie des Hirns, schieferblaue Färbung des die Zähne umsäumenden Zahnfleisches) wichtig werden.

§. 417. Für die Abscheidung des Bleies bei gerichtlich chemischen Untersuchungen kann im Allgemeinen dasselbe gelten, was bereits für das Silber mitgetheilt ist. Ich glaube auch hier die Zerstörung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure empfehlen zu können. Alle Bleiverbindungen, auch das metallische Blei, wenn es in fein vertheilter Form vorhanden war, werden hiebei gelöst, in Chlorblei übergeführt und bleiben auch beim Erkalten, wenigstens theilweise, in Lösung. Das dabei entstehende Chlorblei ist nicht flüchtig und in der Wärme sowohl als in der Kälte in der entstehenden sauren Flüssigkeit leichter löslich, als Chlorsilber. Filtrirt man nach der Zersetzung kochend heiss, so wird man bei gerichtlich chemischen Untersuchungen wohl kaum in den Fall kommen, dass auf dem Filter (A) ein Theil des Chlorbleies ungelöst zurückbliebe. Dagegen wird die nach der Filtration erkaltende Flüssigkeit, namentlich wenn sie noch etwas verdünnt wird und wenn irgendwie bedeutende Mengen Blei vorhanden waren, einen weissen Niederschlag von Chlorblei (B) geben, der deutlich krystallinisch ist und sich hiedurch und durch seine grössere Löslichkeit in Salzsäure vom Chlorsilber unterscheidet. Entsteht ein solcher Niederschlag, so wird in der davon abfiltrirten Flüssigkeit doch immer noch so viel Bleisalz gelöst bleiben, dass Schwefelwasserstoff in derselben einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei hervorbringt.

Sollte einmal nach der ersten Filtration (auf Filter A) etwas Chlorblei vorhanden sein, so thut man gut, den Niederschlag mit Soda und salpetersaurem Ammoniak zu mengen und auszutrocknen, dann das Gemenge zu verpuffen, wobei je nach der angewendeten Hitze salpetersaures, salpetrigsaures Bleioxyd, oder auch Bleioxydnatron zurückbleiben wird. Der Rückstand wird sich grösstentheils in Wasser lösen (da auch Bleioxydnatron im Wasser löslich ist[1]). Man übersättigt schwach mit Salpetersäure und fällt auch hier zunächst mit Schwefelwasserstoff.

§. 418. Der in beiden Fällen entstehende Niederschlag von Schwefelblei muss schnell filtrirt werden, da er einige Neigung hat, sich an der Luft in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln. Er ist in Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelalkalien unlöslich; auch von Salzsäure wird er wenig afficirt. Warme Salpetersäure löst ihn zu salpetersaurem Bleioxyd auf, wobei aber ein

[1]) Dies ist auch zu beachten für den Fall, dass man von vorne herein die Methode XI. zur Zerstörung der organischen Substanzen angewendet hatte.

Theil zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt wird. Verdunstet man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser, dem man 1—2 Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat, der grösste Theil des schwefelsauren Salzes zurück und kann abfiltrirt oder besser durch Decantiren abgetrennt werden. Er muss in Schwefelwasserstoffwasser schwarz werden, muss in Kali, sowie in saurem Ammoniumtartrat und in warmer Salzsäure sich lösen, durch eine Lösung von kohlensaurem und saurem kohlensauren Natron in kohlensaures Bleioxyd umgewandelt werden und durch eine Lösung von chromsaurem Kali in gelbes (in Kalilauge lösliches) chromsaures Bleioxyd. Sollte der erste durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag, wie das allerdings wohl meistens der Fall ist, noch organische Beimengungen enthalten, so rathe ich vor dem Abdampfen der Salpetersäure noch salpetersaures Ammoniak zuzusetzen und damit nach dem Verdunsten zur Trockne im Porzellantiegel zu glühen[1]). Der in diesem Falle bleibende Rückstand wird ebenfalls in Wasser mit Hülfe von möglichst geringer Quantität Salpetersäure gelöst. Will man solche Lösungen, welche Chloride enthalten, mit Schwefelwasserstoff behandeln, so darf man nicht irre werden, falls bei Eintritt der ersten Blasen von Schwefelwasserstoff kein schwarzer, sondern ein rother oder brauner Niederschlag (Sulfochlorid) entsteht. Derselbe wird, sowie genügende Mengen von Schwefelwasserstoff vorhanden sind, weiter zerlegt und in reines schwarzes Schwefelblei umgewandelt. Das Schwefelblei wird übrigens früher als das Sulfid des Arsens und Antimons gefällt; es kann indessen leicht etwas Bleisalz unzersetzt bleiben (Rottweil a. a. O.). Ueber die Empfindlichkeit der Schwefelwasserstoffreaction sagt Pappenheim, dass man bei Verdünnungen 1:200000 in dünnen Schichten eine Bräunung schwer erkenne, leicht aber bei 1:100000, wenn man von oben auf eine 11 Ctmtr. hohe und 14 Millimtr. dicke Flüssigkeitssäule blicke.

§. **419.** Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird zu folgenden Reactionen angewendet:

1) Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze müssen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd hervorbringen, dessen weitere Eigenschaften schon oben, so weit nöthig, angezeigt sind[2]).

2) Salzsäure oder Chloride geben weissen Niederschlag, der in Ammoniak unlöslich ist (Unterschied von Silber) und von demselben auch nicht gefärbt wird (Unterschied von Quecksilberoxydul). Letztere Probe kann man auch mit dem Chlorblei, welches sich beim Erkalten der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gewonnenen Flüssigkeit (Filter B) gebildet hat, anstellen. Chlorblei mit Soda vor dem Löthrohre erhitzt (Re-

[1]) Ist zu wenig salpetersaures Salz zugesetzt, so könnte etwas Blei verflüchtigt werden.

[2]) Ueber das Verhalten desselben gegen Wasserstoff und Kohlenoxydgas vergl. Rottwell's Mitth. in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 2, p. 376.

ductionsflamme), liefert ein Bleikorn, welches, wiederum mit der Oxydationsflamme behandelt, sich theilweise verflüchtigt, indem ein gelbbrauner Beschlag auf der Unterlage (Kohle) entsteht. Auch die übrigen Verbindungen des Bleies geben, in ähnlicher Weise behandelt, diese Reaction. Das Bleikorn lässt sich leicht zu dünnen Platten auswalzen.

3) Chromsaures Kali giebt gelben Niederschlag, der in Kalilauge löslich ist.

4) Jodkalium giebt gelben Niederschlag, der in der Hitze löslich und beim Erkalten der Lösung in goldgelben blättrigen Krystallen niederfällt.

5) Gelbes Blutlaugensalz liefert weissen Niederschlag,

6) Cyankalium weissen Niederschlag, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist (Unterschied von Silber),

7) Ammoniak weissen Niederschlag, im Ueberschusse unlöslich,

8) Kohlensaure Alkalien weissen im Ueberschusse von kaustischer Natronlauge löslichen Niederschlag,

9) Kali- und Natronlauge weissen Niederschlag von Oxydhydrat (Silber giebt braunen, Quecksilberoxyd gelben, Quecksilberoxydul schwarzen), der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels, besonders in der Wärme, löst (Unterschied von Wismuth).

10) Zink und Magnesium scheiden aus der Lösung Blei ab, ohne dass eine dem Arsenwasserstoff ähnliche flüchtige Verbindung entstünde. In dem Theile der Substanz, den man auf Arsen untersucht hat, kann man später das reducirte Blei, wie beim Silber beschrieben, von überschüssigem Zink trennen und weiter untersuchen. Man muss aber sicher sein, dass das Zink frei von Blei war.

§. 420. Als Corpus delicti kann man eine Probe des Chlorbleies (Filter B.), ferner einen Theil des erhaltenen Schwefelbleies und endlich, wo möglich, ein Körnchen regulinischen Bleies (2) vorstellen.

§. 421. Gusserow hat folgende Methode, Blei aufzusuchen, empfohlen. Die mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstörte Flüssigkeit wird filtrirt, in eine Flasche gebracht, deren Boden abgesprengt und die mit vegetabilischem Pergament straff bespannt worden. Die Flasche wird in eine Schale gehängt, in der sich soviel mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser befindet, dass die innere und äussere Flüssigkeit gleich hoch stehen. Durch den Kork der Flasche geht ein Platindrath, an dessen unterem Ende eine Platinplatte befestigt ist. Der Drath wird so gebogen und befestigt, dass die Platte unmittelbar über der Membran liegt. Dieser Drath dient als negative Elektrode einer Grove'schen Batterie aus 4 Elementen. Als positive Elektrode dient ebenfalls ein Platindrath, an dessen Ende sich eine gleich grosse Platinplatte befindet. Dieser ist so eingerichtet, dass die Platinplatte in der Flüssigkeit der Schale unmittelbar unter der Pergamentfläche so zu stehen kommt, dass beide Platinplatten nur durch das Pergament getrennt sind. Nachdem die Kette geschlossen, bleibt die Batterie 8—15 Stunden in Thätigkeit, bis sich das Blei an der negativen Elektrode als grauer bis schwarzer Beleg niedergeschlagen. Um sicher zu sein, dass die Abscheidung vollständig erfolgt, wird die negative

Elektrode mehrmals durch eine neue ersetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das abgeschiedene Blei wird in Salpetersäure gelöst und dann weiter constatirt[1]). Mayençon und Bergeret scheiden das Blei elektrolytisch aus einer mit Kali übersättigten Lösung ab, indem sie eine Combination von Aluminium und Platin in dieselbe bringen (siehe §. 395. 3). Mit Jodkalium befeuchtetes Papier wird durch den wie beim Quecksilber behandelten Platindrath gelb, durch Schwefelwasserstoff dann schwarz. Grenze der Empfindlichkeit 1 : 150000.

§. **422.** Soll man ein durch Bleiröhren geflossenes Wasser auf seinen Bleigehalt untersuchen, so nehme man 5—10 Liter desselben, verdunste in einer Porzellanschale im Wasser- oder Sandbade unter Zusatz von etwa 15—20 Tropfen Salpetersäure bis auf etwa 200 CC., bringe den Rest in ein kleines dünnes Porzellanschälchen, welches auch im Nothfalle nach dem völligen Verdunsten der Flüssigkeit stärker erhitzt werden könnte. Enthält der nach dem Verdunsten bleibende feste Rückstand, wie das fast immer der Fall, organische Substanzen, so entfernt man diese, indem man mehrmals aufs neue mit reiner concentrirter Salpetersäure befeuchtet und wieder verdunstet. Bei grösseren Mengen von organischen Stoffen könnte man auch, wenn die Flüssigkeit auf 200 CC. verdunstet ist, etwas salpetersaures Ammoniak zumengen, dann mit diesem austrocknen und den Rückstand erhitzen, bis sich nichts mehr verflüchtigt. Was auf die eine oder andere Weise als Rückstand erlangt wird, sind die im Wasser vorhanden gewesenen feuerbeständigen Bestandtheile, theilweise an Salpetersäure gebunden (wenn nicht zu stark erhitzt war), theilweise an stärkere Säuren als diese es ist (Schwefelsäure etc.). Da in den wenigsten Wässern Schwefelsäure fehlt, so wird auch ein Theil des Bleies, oder auch das ganze Quantum desselben als Sulfat vorliegen. Der Rückstand wird in etwa 10—20 CC. Wasser mit Hülfe von 2—3 Tropfen Salpetersäure aufgenommen, wenn nöthig filtrirt, in dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch die oben angegebenen Reactionen des Bleies (von denen namentlich 1, 2, 3 und 4 beachtenswerth sind) als solches erkannt. Sollte der Filterrückstand schwefelsaures Bleioxyd enthalten, so kann man dieses durch Glühen mit Soda etc. in metallisches Blei verwandeln und als Corpus delicti aufbewahren.

Sehr oft findet man, dass, wenn ein Wasser durch Bleiröhren gegangen oder namentlich, wenn es in Bleireservoirs aufbewahrt worden, dasselbe soviel Blei enthält, dass es, ohne Weiteres, mit wenig Salpetersäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, einen schwarzbraunen Niederschlag giebt, oder doch wenigstens eine bräunliche Färbung zeigt. Ein solches Wasser sollte unbedingt nicht zu öconomischen Zwecken angewendet werden.

§. **423.** Ist die Frage zu entscheiden, ob irdenes Geschirr

---

[1]) Virchow's Archiv f. path. Anatomie, Bd. 21, p. 444.

Bleiglasur habe und deshalb als gesundheitsgefährlich gelten könne, so kann man in das betreffende Geräth verdünnte Salpetersäure (etwa 1:25) oder Essigsäure füllen, die Säure etwa 12 Stunden in demselben verweilen lassen, schliesslich abgiessen und in einer Porzellanschale zur Trockne bringen. Der Rückstand wird später unter Zusatz von 2—3 Tropfen Salpetersäure in etwa 10—20 CC. Wasser gelöst, wenn nöthig filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und den übrigen Reagentien auf Blei geprüft. Häufig kann man durch wiederholte Behandlung mit diesen Säuren den Theil des Bleies, welcher als nachtheilig anzusehen ist, aus der Glasur extrahiren.

§. **424.** Handelt es sich um die Frage, ob ein Wein durch Zusatz von Bleizucker geschönt worden, so kann man schon eine vorläufige Untersuchung mit Schwefelwasserstoff direkt im Weine anstellen[1]). Der eventuell fallende schwarze Niederschlag muss dann abfiltrirt und näher auf Blei untersucht werden. Bei Gegenwart ganz kleiner Mengen kann es empfehlenswerth sein, den Wein auf ein Viertel seines Volums abzudampfen, dann unter Zusatz von Salpetersäure (etwa 10 CC. auf 1 Liter Wein) und salpetersaurem Ammoniak (20—30 Gramm) zur Trockne zu bringen, den Rückstand im Porzellantiegel, wie oben beschrieben, zu erhitzen und das hier bleibende Residuum, in dem aber alle organischen Substanzen zerstört sein müssen, weiter auf Blei zu untersuchen. Zu bemerken ist, dass nach Storer in solchen weingeistigen Mischungen Schwefelsäure nicht immer das Blei fällt (sollten daran aber nicht saure Tartrate Schuld sein).

§. **425.** Ist uns bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung Blei entgegen getreten, so wird es in den meisten Fällen Schwierigkeiten haben, festzustellen, in welcher Form es in das Object gelangte. Nur dort, wo es uns noch gelingt z. B. regulinisches Blei oder Bleioxyd, Mennige, Bleiweiss mechanisch durch Abschlemmen abzuscheiden, oder wo die Säure oder der säureähnliche Körper der Verbindung (chromsaures Bleioxyd, Jodblei) selbst nicht zu den normalen Körperbestandtheilen zählt, würde einige Hoffnung sein, die Frage endgültig erledigen zu können.

Eine weitere Schwierigkeit wird die Frage machen, ob, wo Blei gefunden, dieses in der Absicht angewendet worden, Vergiftung zu veranlassen oder nicht; ob es zufällig oder nicht zufällig in das Object gelangte; vor allem die Frage, ob die gefundene Menge des Bleies im Stande war, schädliche Folgen zu bewirken oder nicht. Der erstere Theil der Frage wird sehr oft vom Chemiker nicht gelöst werden können. Nur dann kann er wenigstens einen Beitrag zur Entscheidung liefern, falls es sich um die Frage handelt, ob das gefundene Blei aus bleihaltigen Geschirren stamme,

---

[1]) Früher versetzte man den mit etwas Weinsäure vermischten Wein mit einer Flüssigkeit, die man sich durch Lösen gleicher Theile Kalkschwefelleber und Weinsäure in 64 Theilen Wasser und Absetzenlassen dargestellt hatte (Hahnemann'sche Weinprobe).

oder ob es mit Wasser u. dgl. herbeigeführt wurde. Der letztere Theil der Frage wird insofern schon complicirter, als die Ansicht, dass Blei ein normaler Bestandtheil des thierischen Körpers sei, eine ziemlich weit verbreitete genannt werden kann. Man muss allerdings zugestehen, dass der Bleigehalt, den man als normalen des menschlichen und thierischen Körpers ansehen kann, ein verschwindend geringer ist (Legrip meint 0,0054 pro Mille vom Gewichte der Leber und Milz, Oidtmann fand in 1000 Theilen der Leber eines 56jährigen Geisteskranken 0,001 Theile Bleioxyd und in der Milz 0,003 Theile), dass überhaupt nur in einzelnen Organen (Leber, Milz, Lunge) ein solcher nachweisbar werden dürfte. Aber wenn hienach es auch scheinen könnte, dass mittelst einer quantitativen Bestimmung es leicht werden müsse, zu entscheiden, ob jenes normale Quantum[1]) überschritten ist oder nicht, so wird doch diese Mengenbestimmung allein ganz ungenügend bleiben, so lange wir nicht zugleich wissen, welches die Form war, in der das überschüssig vorhandene Blei in den Organismus gelangte, oder wenn nicht der Sectionsbefund so deutlich ausgesprochene Facta liefert, dass schon aus ihnen geschlossen werden darf, dass eine Vergiftung geschehen sei.

§. **426.** In exhumirten Leichen wird sich Blei noch längere Zeit nach dem Tode nachweisen lassen, nur ist auch bei Untersuchung solcher die Frage ins Auge zu fassen, ob nicht das Blei später zufällig in die Ueberreste gelangt sei (etwa von bleihaltigen Zierrathen). Wie leicht wäre es auch möglich, das im Inhalte des Darmes eine Schrotkugel gefunden würde, die mit genossenem Wild in denselben gekommen war. Hier kann gewiss nicht von Bleivergiftung die Rede sein. Bedient sich doch das Volk mitunter bei anhaltender Verstopfung der Schrotkörner in ähnlicher Weise, wie man sonst wohl Quecksilber anwendet. Allerdings sollten bei der physikalischen Untersuchung des Objectes derartige Dinge wie Schrotkörner, Münzen etc. bemerkt werden.

---

[1]) Ich muss gestehen, dass mir die Annahme nicht genügend bewiesen zu sein scheint, dass in der That Blei zu den normalen Körperbestandtheilen gerechnet werden dürfe. Dass einzelne Organe eine besondere Neigung besitzen müssen, zufällig in den Körper gelangtes Blei in sich zurückzuhalten und ziemlich lange zu beherbergen, scheint mir über jeden Zweifel erhaben. Dass augenblicklich bei den Einrichtungen unserer Technik und unseres Hauswesens sowohl Menschen wie Thieren mannigfach Gelegenheit geboten sei, Blei zufällig in den Körper aufzunehmen, ist jedenfalls nicht zu läugnen. Dagegen wurde ein normaler Gehalt der meisten Pflanzen an Blei nicht constatirt, ebensowenig wie wir ihn in der Atmosphäre oder im gewöhnlichen Wasser anzunehmen berechtigt sind. Woher soll das Blei überhaupt den Thieren kommen, wenn es sich in ihren normalen Lebensbedürfnissen nicht findet? Es bedarf erst sehr subtil angestellter Versuchsreihen, ehe man diese Frage zum Abschluss bringen kann. Allerdings stehe ich in dieser Annahme im Widerspruche zu den Mittheilungen von Millon und Ulex (a. a. O.), der Blei in ziemlich vielen Thieren nachgewiessen, aber niemals dessen Menge ermittelt hat, diese sind aber auch von anderer Seite angezweifelt worden. (Vergl. Melsens in den Annal. de chim. et de phys. T. 23, p. 358).

§. **427.** Von den Eigenschaften des Bleies und seiner wichtigeren Verbindungen ist noch folgendes zu berichten:

Metallisches Blei ist ausgezeichnet durch seine blaugraue Farbe, seine Weichheit (so dass man mit den Nägeln Eindrücke darauf hervorbringen kann, durch seinen niederen Schmelzpunkt 322^0 (nach Dalton und Chrighton, 326^0 nach Riemsdyk, 334^0 nach Kupfer und Person) und sein hohes specifisches Gewicht (11,37 bei 0^0). Schon an gewöhnlicher (feuchter) Luft oxydirt es sich oberflächlich zu Suboxyd, beim Erhitzen oxydirt es sich leicht (Bleiasche), in höherer Temperatur ist es flüchtig und verbrennt dabei ebenfalls auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs zu Bleioxyd (Bleirauch der Hütten, in dem aber meistens noch beträchtliche Mengen nicht oxydirten Bleies vorkommen. Gerade diese Form ist höchst gesundheitsgefährlich). Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken wenig, concentrirte Schwefelsäure löst etwas zu schwefelsaurem Bleioxyd, welches beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol zum grossen Theie in Form eines weisslichen Schlammes wieder heraus fällt (Bleigehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure). Mässig verdünnte Salpetersäure löst leicht zu salpetersaurem Bleioxyd, welches aber in concentrirter Salpetersäure schwer löslich ist. Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure mögen bei völligem Luftabschluss ohne Wirkung sein, bei Gegenwart von atmosphärischer Luft lösen sie beträchtliche Mengen von Blei auf. Soll Blei untersucht werden, ob auf seiner Oberfläche Oxyd oder Carbonat vorhanden ist, so kann man es mit Schwefelwasserstoffwasser betupfen. Nur reines Metall bleibt ungefärbt.

Bleioxyd findet sich im Handel in verschiedenen Formen, theilweise blättrig krystallinisch (Glätte, Bleiglätte, Gold- und Silberglätte, Lithargyrum), theilweise amorph (als Massicot). Seine Farbe schwankt zwischen roth und blassgelb, sogar farblos kann es erhalten werden. Beim Erhitzen schmilzt es; es ist bei höherer Temperatur weniger flüchtig als Blei selbst, weshalb man in der gerichtlich chemischen Analyse beim Erhitzen bleihaltiger Gemenge dafür Sorge tragen muss, dass das Blei oxydirt bleibt (d. h. dass soviel Oxydationsmittel vorhanden, um alle organischen Stoffe zu oxydiren). Beim Schmelzen in Glas- und Porzellangefässen verwandelt es sich theilweise in Silicat. In Wasser ist es etwas löslich (etwa in 7000 Theilen und ertheilt demselben alkalische Reaction (Bleioxydhydrat ist leichter löslich, — Kohlensäure fällt das gelöste Bleioxyd zum grössten Theile wieder aus der Lösung). Das trockne Bleioxyd nimmt aus der Luft bald Kohlensäure auf. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen in der Kälte wenig, letztere Säure in der Hitze etwas mehr, und giebt dann beim Erkalten wieder einen Niederschlag von Chlorblei. Concentrirte Schwefelsäure löst grössere Mengen als verdünnte. (Verhalten der Lösung beim Verdünnen schon beim metallischen Blei besprochen.) Salpetersäure löst leicht, ebenso Essigsäure und andere organische Säuren. Das Verhalten der Lösungen gegen Reagentien ist bereits früher besprochen. Kali und Natronlauge, auch Kalkwasser lösen Bleioxyd; ebenso fette Oele. Anwendung des Bleioxydes zur Darstellung von Bleipflastern (die wieder Gemengtheile des gewöhnlichen Heftpflasters sind), zur Fabrikation von Firnissen etc. Bleioxydhaltiges Glas zu künstlichen Edelsteinen (Strass) etc.

Von den Salzen des Bleioxydes sind das schwefelsaure (Nebenprodukt bei der Bereitung von essigsaurer Thonerde in den Färbereien), kohlensaure (Bleiweiss — Weissbleierz), das phosphorsaure, chromsaure, auch Chlorblei schwer löslich, das essigsaure, das basisch-essigsaure, salpetersaure leicht löslich. Das phosphorsaure Salz schmilzt vor dem Löthrohre und erstarrt später krystallinisch. Das neutrale chromsaure Bleioxyd ist durch seine schön gelbe Farbe ausgezeichnet (Chromgelb etc.). Die basischen Verbindungen der Chromsäure mit dem Bleioxyde sind theilweise orange, theilweise roth (Chromorange, Chromroth). Bei ihnen ist namentlich das Verhalten der Säure in Betracht zu ziehen (vergl. Chrom).

Das basisch kohlensaure Bleioxyd (Bleiweiss, Kremnitzer Weiss, Cerussa etc.) ist durch seine hellweisse Farbe ausgezeichnet, sowie durch das starke Deckvermögen, welches seine Anwendung zu Oelfarben veranlasst. Es muss beim Glühen seine Kohlensäure abgeben, sich in Salpetersäure lösen, von Schwefelwasserstoff geschwärzt werden (Unterschied von Zinkweiss). — (Empl. Cerussae, Unguentum Cerussae etc.)

Essigsaures Bleioxyd krystallisirt wasserhaltig, in farblosen monoklinischen Krystallen. Es verwittert an der Luft, entlässt dabei einen Theil seiner Säure. In Wasser löst sich das reine Salz leicht (etwa in 8 Theilen kaltem und $1^1/_2$ Theilen kochendem Wasser); auch in Weingeist ist es löslich.

Mennige wird gewöhnlich als Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd angesehen. Sie ist leicht erkennbar durch ihre rothe Farbe, ist in Wasser fast unlöslich zu nennen, wird beim Erhitzen dunkler und, wenn die Hitze nicht zu hoch war, beim Erkalten wieder heller. Bei höherer Temperatur wird sie unter Sauerstoffabgabe zu Bleioxyd. Mit Salpetersäure wird sie in sich lösendes Bleioxyd und ungelöst bleibendes braunes Bleisuperoxyd gespalten. Concentrirte Essigsäure löst völlig.

Bleisuperoxyd hat wohl nur insofern Anspruch darauf hier erwähnt zu werden, als dasselbe jetzt vielfach bei der Fabrikation von Phosphor-Zündhölzchen verbraucht wird. Gerade die Gegenwart von Bleisuperoxyd bei einer Phosphorvergiftung kann als gewichtiger Grund gelten, anzunehmen, dass diese Vergiftung mit der Zündmasse von Zündhölzchen geschehen. Oft kommt es in Gemengen mit salpetersaurem Blei in den Handel (dargestellt durch Behandlung von Mennige mit Salpetersäure).

Es ist braun, in Wasser fast unlöslich, scheint aber, angefeuchtet, allmählig an der Luft zersetzt zu werden. Beim Glühen giebt es Bleioxyd, sehr viele oxydirbare Körper (organische Stoffe, schweflige Säure etc.) oxydirt es, Jodkaliumkleister färbt es blau. In einzelnen Säuren (Essigsäure) löst es sich unverändert, in anderen unter Abgabe von Sauerstoff. Mit Salzsäure giebt es Chlorblei unter gleichzeitiger Entwickelung von Chlor.

§. 428. Quantitative Bestimmung des Bleies. Für den uns vorliegenden Zweck erscheint es genügend, das Blei als Schwefelblei zu fällen und zu wägen. Man stellt sich zunächst eine Lösung dar, die alles Blei enthält (sei es durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, sei es durch Verpuffen mit salpetersauren Salzen und späteres Lösen des Rückstandes). Gegenwart von viel freier Säure, ebenso höhere Temperatur kann die Fällung des Schwefelbleies theilweise verhindern. Man kann aus diesem Grunde die Fällung nur für vollkommen halten, wenn nach dem Filtriren des Schwefelbleies das Filtrat, mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnt, keinen schwarzen Niederschlag mehr giebt. Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure ist ebenfalls wegen des sich bildenden freien Schwefels unangenehm. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelblei wird bald abfiltrirt, vom beigemengten Schwefel kann es nach Löwe[1]) nicht mittelst schwefligsauren Natrons befreiet werden. Es sind deshalb dieselben Maassregeln nicht brauchbar wie beim Schwefelsilber, namentlich auch, weil beim Trocknen des Schwefelbleies leicht ein Theil zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt wird[2]). 100 Theile Schwefelblei enthalten

---

1) A. a. O.

2) Vergl. hierüber auch Rodwell im Journal of the Chem. Soc. Ser. 2. V. 1, p. 42.

86,61 Theile Blei. Am Besten ist es, auf trockenem Wege den überschüssigen Schwefel zu entfernen, indem man das Schwefelblei vom Filter fortnimmt, das Filter für sich verbrennt, seine Asche mit dem Schwefelblei und etwas überschüssigem Schwefel mengt, Alles in einen Porzellantiegel bringt und in diesem zum Rothglühen erhitzt, indem man einen Strom trocknen Wasserstoffgases in den Tiegel leitet (vergl. hierüber Rodwell a. a. O.). Endlich könnte man das Schwefelblei auch mittelst rauchender Salpetersäure zu salpetersaurem Bleioxyd oxydiren, das letztere im Porzellantiegel zur Trockne verdunsten, mit Schwefelsäure anfangs gelinde erhitzen, später die Hitze so hoch treiben, dass alle überschüssige Schwefelsäure entweicht und dann endlich das schwefelsaure Bleioxyd wägen. 100 Theile enthalten 68,319 Theile Blei[1]).

Kupfer.

§. **429.** Wegen der vielfältigen Anwendung von Kupfer und seinen Präparaten zu den mannigfachsten Zwecken und wegen Bekanntschaft des Publicums mit den giftigen Eigenschaften derselben gehören Kupfervergiftungen, sowohl absichtliche wie zufällige, nicht zu den Seltenheiten. Besonders die häufige Anwendung von Geräthen aus Kupfer oder dessen Legirungen mit Silber, Zink, Zinn etc. bei Bereitung von Nahrungs- und Genussmitteln; die Geneigtheit des Metalles, in chemische Verbindungen einzugehen; die Fähigkeit des thierischen Körpers, gewisse Mengen von Kupfer in sich aufzunehmen, ja, die weite Verbreitung, die Kupferverbindungen als scheinbar normale Bestandtheile des thierischen und pflanzlichen Körpers besitzen, tragen dazu bei, die Frage, ob irgendwo eine Vergiftung mit Kupferverbindungen geschehen oder beabsichtigt sei, zu einer ziemlich complicirten zu machen. Besonders nehmen einzelne in der Technik gebräuchliche Legirungen die Aufmerksamkeit des Gerichtschemikers in Anspruch, da das Kupfer sich in ihnen theilweise in einem mehr positiven Zustande vorfindet, in dem es grössere Neigung zu chemischer Vereinigung besitzt als gewöhnlich.

§. **430.** Unter den Verbindungen, die namentlich in der Technik oder Medicin gebraucht werden und mit denen vorzugsweise leicht eine Vergiftung geschehen könnte, sind folgende zu nennen: Kupferoxyd (in der Medicin als Cuprum oxydatum Rademacheri hie und da benutzt), ein häufig vorkommender Abfall der Kupferschmieden (Hammerschlag = kupferoxydulhaltigem Oxyd), in denen es wohl insofern nachtheilig wird, als es in Staubform eingeathmet werden kann; einzelne seiner Hydrate und Gemenge derselben mit basischen Salzen, die, wie z. B. das Bremerblau, als Malerfarbe benutzt werden; Kupferoxydul, als Malerfarbe hie und

---

[1]) Ueber die Löslichkeitsverhältnisse desselben vide Rodwell (Journal of the Chem., Soc. v. 15, p. 59) und Stammer (in Dingler's polyt. Journal, Bd. 165, p. 209), beide im Auszuge mitgetheilt in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 1, p. 481.

da gebraucht, vielfach aber zum Färben von Glas und in der Porzellanmalerei (Rubinglas); das basische Chlorid des Kupfers, Braunschweiger Grün, ebenfalls als Malerfarbe angewendet; Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol, Cuprum sulfuricum), häufig zur Darstellung anderer Kupferpräparate, namentlich auch in der Färberei[1]) und in der Medicin verwendet (das bei Weitem am häufigsten in verbrecherischer Absicht missbrauchte Kupfersalz — hie und da von Bäckern dem Weizenbrode zugesetzt, um demselben ein besseres Aussehen zu ertheilen. Weizen, vor der Aussaat mit mit Kupfervitriol benetzt. — Eisenbahnschwellen, die mit Kupfer- oder Zinkvitriol imprägnirt waren, als Brennholz. (Cuprum sulfuricum ammoniatum.) Das basisch kohlensaure Kupferoxyd ist als eine mitunter als Farbe benutzte Substanz beachtenswerth, dann aber besonders deshalb, weil sich diese Verbindung häufig auf Kupfergeräthen bildet, wo diese der Luft und zugleich der Feuchtigkeit zugänglich sind (Aerugo nobilis). Das neutrale essigsaure Kupferoxyd (Aerugo crystallisata, A. destillata) wird sowohl in der Medicin, wie namentlich in der Färberei angewendet[2]); das basisch essigsaure Kupferoxyd (Aerugo. Viride aeris, Grünspan), als Malerfarbe, auch zur Darstellung einzelner zusammengesetzter Medicamente gebraucht (Ceratum viride, Oxymel Aeruginis, Aqua coerulea). (Lapis divinus etc.) Die unter dem Namen des Schweinfurter Grüns, des Neuwieder, des Scheele'schen Grüns bekannten Präparate sind schon bei Gelegenheit des Arsens besprochen. — (Briefoblaten, Confect, Liqueure z. B. Absynth mit kupferhaltigen Farben gefärbt!)

Ganz besondere Aufmerksamkeit verlangt das metallische Kupfer selbst, da dasselbe der Leichtigkeit seiner Bearbeitung, seiner Dauerhaftigkeit und anderer Eigenschaften halber sich ganz besonders gut zur Herstellung der verschiedenartigsten Geräthe für öconomische Zwecke eignet. Dass derartige Geräthe sicher oft missbraucht werden, ist ausser jedem Zweifel. Eine Zusammenstellung solcher Fälle, in denen durch kupferne Geräthe Vergiftungen veranlasst wurden, bietet uns Chevallier. Wenn wir schon vorhin erwähnten, dass metallisches Kupfer bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit sich auf seiner Oberfläche leicht mit einer Schicht basisch kohlensauren Salzes überkleide, so ist ferner daran zu erinnern, dass eine noch bei Weitem grössere Neigung vorhanden ist, mit anderen organischen und unorganischen Säuren, wenn diese selbst sehr verdünnt sind, sich zu Salzen zu vereinigen, sobald zu gleicher Zeit atmosphärischer Sauerstoff zugegen ist.

Wie schnell sehen wir auch verdünnten Essig[3]) sich durch gelöstes essigsaures Kupferoxyd grün färben, wenn er in einem kupfernen Geschirre

---

1) Anwendung zur Tinte.

2) Sehr oft ist auch die grüne Tinte der Handlungen eine mit Gummischleim versetzte Lösung dieses Salzes.

3) Wie oft treffen wir in käuflichem Essig Spuren von Kupfer, wenn man nicht dieses Metall bei seiner Bereitung möglichst fern gehalten.

aufbewahrt wird. Für gewöhnlich ist man der Ansicht, dass man ohne Schaden Flüssigkeiten mit verdünnten Säuren in kupfernen Gefässen aufkochen kann, dass nur beim oder nach dem Erkalten sich die chemische Wirkung der Säure auf das Kupfer einstelle. Indessen ist hier doch zu entgegnen, dass, da beim Kochen die Einwirkung der Luft wohl bis zu einer gewissen Grenze durch die sich bildenden Dämpfe verringert wird, dieselbe dennoch immer nicht ganz aufhört und deshalb auch nicht behauptet werden darf, dass absolut kein Kupfer in Lösung gelange. Beim Kochen von Gemüse, beim Einmachen von Früchten, bei Bereitung der essighaltigen Flüssigkeiten, mit denen einzelne Vegetabilien conservirt werden sollen (Gurken, Kapern etc.), nimmt man mit Vorliebe kupferne Geräthe, damit die Präparate eine schöne Farbe behalten. Gerade aber der Umstand, dass dies möglich, kann gar nicht anders erklärt werden, als durch die Annahme, dass Spuren von Kupfer in Lösung gelangen, die nun selbst wieder in eigenthümlicher Weise auf den Farbstoff des Vegetabils wirken. Man braucht z. B. nur die im Handel vorkommenden Kapern zu untersuchen, um sich zu überzeugen, dass sie beträchtlichen Gehalt an Kupfer besitzen. An den Unfug, der ausserdem nicht selten von Victualien-Händlern ausgeübt wird, dass sie absichtlich Kupfersalze in saure, für die oben erwähnten Zwecke bestimmte Flüssigkeiten bringen, um ihren Fabrikaten gutes Ansehen zu ertheilen, will ich hier ebenfalls erinnert haben.

Was bei Einwirkung von verdünnten Säuren bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft stattfindet, geschieht auch, wenn statt ersterer solche Flüssigkeiten anwesend, die freies Ammoniak oder einzelne Salze des Ammoniaks enthalten. Auch hier gehen allmählig nachweisbare Mengen von Kupfer in Lösung. Dies dürfte die Ursache sein, weshalb man Wasser, welches durch Kupferröhren geleitet war, kupferhaltig fand[1]).

Ebenso findet eine Einwirkung auf Kupfer statt, wenn fette Oele mit demselben in Berührung kommen, auch solche Fette, die bei gewöhnlicher oder nicht zu hoher Temperatur starr sind, wenn man sie in geschmolzenem Zustande einwirken lässt. Man erkennt dies schon an der grünen Färbung, die ein Fett unter derartigen Umständen annimmt[2]).

Selbst der sonst so indifferente Alkohol nimmt bei Berührung mit Kupfer, wenn zugleich atmosphärische Luft mitwirken kann, nachweisbare Mengen von Kupfer auf (allerdings wohl nur dadurch, dass er selbst zunächst zu Essigsäure oxydirt wird und diese weiter auf das Kupfer

---

1) Vergl. Reichardt im Arch. f. Pharm., Bd. 2 (3 R.), p. 513 1872).

2) Wenn man bei den Arbeitern der Kupferwerkstätten oft an den Kopfhaaren eine grünliche Färbung beobachtet, so ist dieselbe wohl dadurch zu erklären, dass sich in den Haaren kupferhaltiger Staub angesammelt, dessen Kupfer durch das natürliche, oder als Pomade und Haaröl in das Haar gebrachte Fett zu einer intensiv grün gefärbten festtsauren Verbindung des Kupferoxydes umgewandelt wurde. Eine Vergiftung durch kupferhaltiges Schmalz hat van der Weyde beschrieben. (Americ. Journ. of Pharm., Jahrg. 1869, March).

wirkt). Letztere Erfahrung ist bei Ueberwachung der Branntweinfabriken zu berücksichtigen. Es ist zu verlangen, dass die Schlangenröhren und sonstigen Vorrichtungen zur Condensation des Weingeistes, wenn sie aus Kupfer gefertigt sind, gut verzinnt werden[1]). Besonders ist dies nothwendig in den Apparaten, die zur Destillation von Liqueuren bestimmt sind, weil hier oft mit dem Weingeist schon fertige flüchtige organische Säuren mit in das Destillat geführt werden sollen. Wenn ein Fall[2]) mitgetheilt wurde, bei dem ein in kupfernen, nicht verzinnten Geräthen destillirtes Kirschwasser heftige Erkrankungen hervorrief, so glaube ich diese Wirkung nicht nur darauf schieben zu müssen, dass überhaupt kleine Mengen von Kupfer (die nachgewiesen wurden) in das Destillat gelangten, sondern ganz besonders darauf verweisen zu müssen, dass hier dieses Kupfer mit der Blausäure des Kirschwassers sich zu Cyankupfer verbinden konnte.

Man wird behaupten dürfen, dass die vorher gemachten Bemerkungen mehr von theoretischer als praktischer Bedeutung wären, dass in den meisten Fällen, mögen nun saure oder ammoniakalische oder fetthaltige Nahrungsmittel u. s. w. in kupfernen Geräthen bereitet werden, nur so minutiöse Mengen von Metall in Lösung gelangen, dass diese unmöglich eine schädliche Wirkung ausüben können. Dagegen ist aber einzuwenden, dass, wenn letzteres auch für gewöhnlich zutreffen mag, dennoch Verwicklungen möglich sind und vielfach in der Praxis eintreten, unter denen die Menge des aufgenommenen Stoffes grösser, die Verbindungsform, in der er gelöst wird, energischer wirkend gefunden werden. Sollten aber selbst niemals so grosse Mengen Kupfer unter den vorgeführten Umständen gelöst werden können, dass sie schädliche Folgen veranlassen müssen, so kann hier eine Besprechung jener Möglichkeiten schon deshalb nicht überflüssig erscheinen, als sie als Beispiele dafür dienen werden, wie kleine Mengen Kupfer, die man etwa bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung gefunden hat, in das Untersuchungsobjekt, ohne dass die Absicht eines Verbrechens vorlag, gelangen konnten.

§. **431.** Die vorher genannten Kupferpräparate sind theilweise schon als solche löslich (Kupfervitriol, neutrales essigsaures Kupferoxyd etc.), die übrigen gehen sicher mit den Flüssigkeiten, denen sie im thierischen Körper begegnen, wenigstens theilweise, in Lösung. Dass reines metallisches Kupfer, wenn es in den Darm von Thieren kommt, in kleinen Mengen gelöst wird, kann, glaube ich, nicht geleugnet werden[3]). Kupferne Gegenstände, wenn sie zufällig verschluckt wurden, zeigen, wo sie per anum wieder fortgeschafft werden, sich auf ihrer Oberfläche afficirt, dass

---

1) Eine schlechte Verzinnung schadet mehr als sie nützt, weil sie die nicht mit Zinn überzogenen Stellen nur um so mehr geneigt macht, chemisch angegriffen zu werden.

2) Vergl. Apotheker. Jahrg. 5, No. 22.

3) Toussaint (Caspar's Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medicin, Bd. 12, p. 228), behauptet das Gegentheil.

aber unter solchen Umständen so grosse Mengen des Metalles zur Resorption kämen, dass diese Intoxicationserscheinungen hervorzurufen vermöchten, ist nicht anzunehmen. (Höchstens falls sie durch mechanische Einflüsse im Körper zurückgehalten würden und dann etwa chronische Vergiftungen hervorriefen. Indessen beweist auch hier die Erfahrung, dass in solchen Fällen das Kupfer mit einer Hülle von Schwefelkupfer umgeben wird, die, wenn auch nicht ganz indifferent, so doch wenig löslich ist.) Dagegen will man üble Folgen beobachtet haben, wo an künstlichen Gebissen Einfassungen von Kupfer angebracht waren; es begünstigt eben im Munde der Zutritt von Sauerstoff das Gelöstwerden. Eine besondere Verwandtschaft zum Chlor, wie sie beim Quecksilberoxydul und beim Silber und Blei existirt, ist allerdings (wenn auch in geringerem Grade) beim Kupferoxydul vorhanden, doch sind die Verbindungen desselben sehr unbeständig und zur Oxydation geneigt. Die Kupferoxydverbindungen sind weit weniger als die des Silberoxydes und der Quecksilberoxyde zur Reduction disponirt.

Kupferlösungen haben beim Zusammenkommen mit Albuminaten grosse Neigung ihr Kupfer an diese abzugeben. Eiweiss wird durch Kupferoxydsalze coagulirt, thierische Gewebe gehen theilweise mit denselben in einen mehr verdichteten Zustand über. Im Verlaufe des Darmtractus werden die im Speisebrei entstehenden Albuminatverbindungen, wie Bielicki nachgewiesen hat, allmählig zersetzt, das Eiweiss resorbirt. Ob die Resorption des Kupfers, seine Aufnahme ins Blut ebenfalls in Form einer Albuminat- und Peptonverbindung geschehe, ist mit Sicherheit nicht festgestellt. Sicher ist dagegen, dass es überhaupt ins Blut gelangt und dass es aus diesem wiederum vorzugsweise in der Leber abgeschieden wird. Der Gehalt der Leber an Kupfer zeigt sich bei Vergiftung mit diesem Metalle grösser, als ihrem Gehalte an Blut correspondirt. Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt, wie es scheint, grösstentheils durch die Galle. Dass das Kupfer im untern Theile des Darmes in Schwefelmetall übergehe und als solches mit den Faeces entleert wird, wird von Husemann und Anderen behauptet. Ein kleiner Theil des Kupfers scheint auch mit dem Harne, vielleicht auch mit dem Speichel und, nach Clapton, mit dem Schweisse aus dem Körper entfernt zu werden.

§. **432.** Acute Vergiftungen durch Kupfer mit tödlichem Ausgange sind selten, weil meistens sehr schnell der grössere Theil des Giftes wieder durch Erbrechen fortgeschafft wird; man hat dabei alle Theile des Darmes entzündet gefunden, mitunter an den Schleimhäuten desselben blaue, grüne oder braune Flecken. (Ictrische Färbung der Haut und des Harnes.) Chronische Vergiftungen mit tödlichem Ausgange sind ebenfalls nicht sehr häufig, oder mindestens weit seltener, als durch Blei und Quecksilber bewirkte. Bei längerer Zufuhr sehr kleiner Mengen von Kupferverbindungen findet sich die Magen- und Darmschleimhaut ziemlich stark afficirt, theitweise im Zustande der Entzündung. Diese Veränderungen verschwinden aber meistens bald wieder, sobald in der Zufuhr eine Unter-

brechung eintritt. Nur bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung steht tödlicher Ausgang zu befürchten [1]).

§. 433. Sind Gemische organischer Stoffe mit Kupferverbindungen chemisch zu untersuchen, so liefert die Zerstörungsmethode mit chlorsaurem Kali und Salzsäure alles Kupfer als Chlorid in Lösung, allenfalls mit Ausnahme einzelner Silicate. Die wässrige Lösung dunstet beim Kochen kein Kupfersalz ab. Soll sie mit Schwefelwasserstoff später untersucht werden, so ist dafür Sorge zu tragen, dass nur wenig freie Säure vorhanden sei.

§. 434. In diesem Falle wird das in der Flüssigkeit vorhandene Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefelkupfer präcipitirt. Um sicher zu sein, dass die Präcipitation vollendet sei, kann man, nachdem man das Schwefelkupfer abfiltrirt, mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser das Filtrat (gleiche Volumina) verdünnen und sehen, ob dann noch erneuerte Abscheidung von Schwefelkupfer erfolge. Dieses wird früher als das Schwefelarsen und Schwefelantimon aus der Lösung gefällt.

Der Niederschlag von Schwefelkupfer ist etwas geneigt, sich an der Luft zu oxydiren und als schwefelsaures Kupferoxyd wieder in Lösung zu gehen. Es muss deshalb schnell und bei möglichstem Abschluss von Luft abfiltrirt und mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser ausgewaschen werden, welches etwas Schwefelwasserstoff enthält. In Ammoniak ist Schwefelkupfer bei Luftabschluss kaum löslich, in Schwefelammonium etwas [2]), wenn es frisch gefällt und noch etwas feucht ist. Cyankaliumlösung löst. Sehr leicht löst es sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd.

§. 435. Die entstehende Lösung ist blaugrün; dieselbe wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, anhängende organische Substanz durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure oder durch Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak beseitigt. Der Rückstand wird dann in Wasser gelöst und kann nun an folgenden Reactionen erkannt werden:

1) Aetzammoniakflüssigkeit bringt einen bläulichen Niederschlag hervor, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels sich leicht lösen muss zu tieflasurblauer Lösung (Empfindlichkeitsgrenze 1 : 4000).

2) Gelbes Blutlaugensalz verursacht in der mit wenig Salzsäure versetzten Flüssigkeit einen braunrothen Niederschlag. Bei sehr verdünnten Flüssigkeiten entsteht nur eine röthliche Färbung, die man besonders deutlich sieht, wenn man ein weisses Blatt Papier hinter das Reagensglas bringt. Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Ammoniaklösung ab.

3) Verdünnte Blausäure und etwas Guajactinctur lassen in der sehr

---

1) Kupferacetatvergiftung v. Köck im N. Repert. f. Pharm., Bd. 22, p. 401. (1873).

2) Vergl. Bloxam im „Apotheker". Jahrg. 5, p. 262.

verdünnten Lösung (1:500000) noch blaue Färbung eintreten, die man besonders deutlich erkennt, wenn man mit einigen Tropfen Chloroform schüttelt. Letzteres löst das blaue Zersetzungsprodukt des Guajac.

4) Metallisches Eisen fällt Kupfer. In verdünnten Lösungen überzieht sich ein blankes Eisenstück (Messerklinge) mit einer rothen Schicht von Kupfer. Husemann giebt an, dass auch bei Verdünnungen von 1:15000 der Niederschlag erfolgt. Eine Bemerkung Roussin's gegen diese Reaction ist nachzulesen in Tardieu's „Etude méd. lég. et clinique sur l'empoisonnement".

Auch Zink fällt Kupfer aus seinen Lösungen, namentlich wenn sich dieses in einem Platingefässe befindet, in das man den Zinkstab eintaucht. Hier schlägt sich das Kupfer auf dem Platin nieder. Nach Husemann kann noch 0,00024 Grm., in einigen Tropfen Wasser gelöst, so nachgewiesen werden. Flüchtige Verbindungen, dem Arsen- und Antimonwasserstoff correspondirend, treten bei Einwirkung von Zink und verdünnter Säure auf Kupferlösungen nicht auf. Sehr vollständig kann man das Kupfer namentlich aus der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit abscheiden, wenn man diese in einen Platintiegel bringt, den man zum negativen Pol einer Bunsen'schen Batterie von 1—2 Plattenpaaren macht und in dem man einen starken Platindraht bis zur Mitte der Flüssigkeit eingetaucht, welchen man als positive Elektrode dienen lässt. Man lässt den Strom etwa 3 Stunden wirken. (Es ist dies dasselbe Princip, welches Gibbs zur quantitativen Bestimmung des Kupfers sehr geeignet fand[1]). Diese Methode kann auch direkt auf die durch Salzsäure und chlorsaures Kali vorbereitete Flüssigkeit angewendet werden. Sie dürfte, wenn die Flüssigkeit nicht zu sauer ist, gestatten, die kleinsten Mengen Kupfer, welche überhaupt nachweisbar sind, sichtbar zu machen. Bei Untersuchung von Secreten oder (mit Salpetersäure bereiteten) Auszügen von Körpertheilen verwenden Mayençon und Bergeret das in §. 395. 3 beschriebene elektrolytische Verfahren. Der mit Chlor behandelte Platindraht wird auf mit Kaliumeisencyanür befeuchtetes Papier gebracht, worauf ein brauner Strich entstehen muss.

Hat man grössere Mengen der Kupferlösung zur Verfügung, so kann man auch noch folgende Versuche anstellen:

5) Kali- und Natronlauge bringen in verdünnten kalten Lösungen grünliche Niederschläge hervor, die sich beim Erhitzen (in der Flüssigkeit) schwarz färben. Kocht man ein Gemisch von Kupfersalz, Kalihydrat und Traubenzucker (derselbe verhindert wie auch Weinsäure die Fällung des Oxydhydrates), so entsteht ein gelber Niederschlag von Oxydulhydrat, der bei längerem Kochen zu rothem wasserfreien Oxydul wird. Selbst schon bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur erfolgt Abscheidung des gelben Niederschlages.

---

[1]) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 3, p. 334.

6) Kohlensaures Kali, Natron und kohlensaurer Baryt bringen blaugrüne Niederschläge hervor, die beim Erhitzen ebenfalls schwarz werden.

7) Kohlensaures Ammoniak wirkt wie Aetzammoniak, nur dass die Lösung im Ueberschusse des Reagens nicht voll so tief blau gefärbt ist, wie bei diesem.

8) Jodkalium und Rhodankalium fällen weisse Niederschläge, resp. von Kupferjodür und Kupferrhodanür. Bei Anwendung des ersteren Reagens ist die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit braun von ausgeschiedenem Jod.

9) Schwefelammonium wirkt ähnlich dem Schwefelwasserstoff, löst aber leicht einen Theil des Schwefelkupfers.

10) Der Weingeist- oder Gasflamme ertheilen Kupfersalze blaue oder grüne Färbungen, die, im Spectralapparate gesehen, sich durch einzelne Linien besonders auszeichnen[1]).

11) Glasflüssen ertheilen Kupferoxydsalze blaugrüne Färbung, die Gläser färben sich, der Reductionsflamme ausgesetzt, roth.

§. **436.** Werden kupferhaltige organische Gemenge ausgetrocknet, dann verbrannt, so lässt sich aus der Asche (resp. Kohle) mittelst kochender Salpetersäure Kupfer ausziehen, indessen ist hiebei doch Gelegenheit zu Verlusten, da beim Erhitzen Spuren von Kupfer in Form von Kupferchlorid verflüchtigt werden können (was man schon an der grünen Färbung erkennt, die die Flamme kupferhaltiger organischer Stoffe beim Verbrennen zeigt); vielleicht auch, dass das metallische Kupfer etwas flüchtig ist (namentlich im Momente, wo es aus seinen Verbindungen reducirt wird). Auch ein Verpuffen solcher Gemenge mit chlorsaurem oder salpetersaurem Salz lässt sich nicht so bewerkstelligen, dass nicht, allerdings sehr kleine, Spuren von Kupfer dabei verloren gingen. Der Verlust ist jedenfalls unter diesen Umständen sehr gering und da andererseits die bei der Zerstörung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unzersetzt bleibenden Antheile der organischen Substanz einer vollständigen Fällung des Schwefelkupfers mittelst Schwefelwasserstoffs entgegenwirken können[2]), so wird sich immerhin das Verpuffen mit salpetersaurem Salze für manche Fälle als die vortheilhaftere Methode empfehlen. Das Kupfer wird bei dieser Gelegenheit, je nach der Menge des angewendeten salpetersauren Salzes und je nach der Temperatur, die man eingehalten hat, als Kupferoxyd oder als salpeter-

---

[1]) Vergl. hierüber Simber's Mittheilungen in Poggendorff's Annal. d. Phys. Bd. 115, p. 242.

[2]) Vergl. Bechamp im Annal. d'Hyg. et de Méd. légale. Jan. 1860. Nach ihm soll die Fällung durch Schwefelwasserstoff vollständiger sein, wenn man vorher mit Ammoniak übersättigt. Selbstverständlich geht unter diesen Umständen auch alles Eisen in den Niederschlag. Es muss derselbe daher wieder gelöst und das Kupfer für sich aus der sauren Lösung gefällt werden. Uebrigens hatte Bechamp die organische Substanz mit einem Gemische rauchender Salzsäure (3 Theile) und Salpetersäure (1 Theil) zerstört. Ein Auszug seiner Arbeit befindet sich in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 1, p. 119.

saures Kupferoxyd (in Doppelverbindung mit unzersetztem salpetersauren Salz) zurückbleiben. Ersteres ist unlöslich, schwarz, letzteres löslich. Soll der Rückstand der Verpuffung weiter untersucht werden, so ist es gut, vorher die Salpetersäure und besonders die salpetrige Säure fortzuschaffen.

Namentlich empfehle ich den Weg durch Verpuffung dort einzuschlagen, wo man mit Zucker eingekochte Früchte, Confituren u. dergl. auf Kupfer prüfen soll. Man kann wohl kaum eine lästigere Arbeit finden, als das Zerstören solcher zuckerreicher Gemenge mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, da bei jedem neuen Zusatz des chlorsauren Kalis, selbst wenn er in noch so kleinen Mengen erfolgt, ein starkes Aufschäumen und Ueberschäumen in der Flüssigkeit stattfindet.

§. **437.** Auch um Brod auf Kupfervitriol zu untersuchen, empfehle ich diese Methode. Will man schnell darüber orientirt sein, ob bei einer Brodsorte Kupfervitriolgehalt zu erwarten sei, so kann man ein Verfahren benutzen, welches Hadow in Vorschlag gebracht[1]). Man soll das zu untersuchende Brod zunächst mit Wasser erschöpfen, woran wenig Kupfersalz abgegeben wird. Das in Wasser Unlösliche soll später mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz deutliche röthliche Färbung annehmen. Brod, in dem 10 Gramm Kupfervitriol auf 1 Pfund vorhanden waren, gab die Reaction noch, was allerdings nicht viel heissen will.

In manchen Fällen lässt sich in einem Nahrungsmittel, in Medicamenten (Pflanzenauszügen etc.), die man schnell auf Kupfer untersuchen will, dieses dadurch auffinden, dass man, wenn nöthig, die Substanz in essigsäurehaltigem Wasser auflöst oder mittelst desselben extrahirt (wenn die Substanz von vornherein flüssig, nur mit Essigsäure ansäuert) und dann eine Zeit lang (eine halbe bis mehrere Stunden) einen blanken Eisen- oder Zinkstab hineinstellt, der sich, wenn nicht zu geringe Spuren vorhanden, nach jener Zeit überkupfert zeigt. Nach Hager[2]) ist der Versuch so anzustellen, dass man in die Flüssigkeit einen Platindrath setzt, den man an einem Ende wie eine Spiralfeder umgebogen und durch dessen Windungen man ein Stück Eisendrath gesteckt hat. Das Kupfer schlägt sich unter diesen Umständen auf dem Platin nieder. Der Platindrath kann mit Wasser abgespritzt, dann mit etwas Salpetersäure erwärmt, das in letzterer sich lösende Kupfer mit Ammoniak etc. nachgewiesen werden.

§. **438.** Um kupferhaltigen Branntwein auf seinen Kupfergehalt zu untersuchen, empfiehlt Varrentrapp in demselben ein Stückchen Butter 12—14 Stunden liegen zu lassen, welches nach dieser Zeit sich grün gefärbt zeigt. Natürlich kann diese Methode keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen. Ich würde nach Zusatz von einigen Tropfen Salz-

---

[1]) Chem. News. 1862, No. 146, p. 146. Im Auszuge in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 2, p. 97.

[2]) Pharm. Centralhalle, Jahrg. 1863. No. 35

säure den Alkohol abdunsten und den wässrigen Rückstand dem elektrolytischen Versuche (§. 435. 3) unterwerfen.

§. **439.** Dass bei allen Untersuchungen auf Kupfer mit ängstlicher Gewissenhaftigkeit dafür gesorgt werden muss, zufällige Verunreinigung der Materialien (destillirtes Wasser, Filtrirpapier, Kali- und Natronsalze etc.) mit Kupfer zu vermeiden, ist schon früher besprochen.

§. **440.** Ist Kupfer bei einer gerichtlichen Untersuchung gefunden, so entsteht zunächst die Frage, konnte in dem Object derselben Kupfer als normaler Bestandtheil des ganzen Objectes oder eines seiner Gemengtheile vorhanden sein. Abgesehen von den mineralischen Stoffen, für die sich kaum etwas Allgemeines hinsichtlich dieser Frage aufstellen lässt, wären hiebei namentlich diejenigen Gemengtheile ins Auge zu fassen, welche ihren Ursprung dem Pflanzen- oder Thierreiche verdanken. Die bezügliche Literatur ist eine ziemlich umfangreiche [1]) und mitunter kommen Widersprüche vor, die nur dadurch zu lösen sind, dass man sich vergegenwärtigt, dass die von den einzelnen Autoren angestellten Versuche nicht nach gleicher Methode und nicht alle mit derselben Genauigkeit ausgeführt wurden. Als erwiesen dürfen wir wohl Folgendes annehmen:

1) dass in einzelnen Thieren (Cancer vulgaris, Sepien, Helix pomatia, Unio pictorum, Limulus Cyclops) Kupfer vorhanden, welches als wesentlicher Bestandtheil angesehen werden kann;

2) dass in einzelnen Theilen des Körpers höherer Thiere häufig ein Gehalt an Kupfer angetroffen wird (Leber und Milz). Ich vermeide es absichtlich, hier die in der Literatur vorliegenden Zahlenangaben wiederzugeben, da ich nicht im Stande bin, darüber zu urtheilen, wie weit dieselben zuverlässig sind.

Mit Untersuchungen über die Verbreitung des Kupfers im Pflanzenreiche haben sich Meissner, später namentlich Sarzeau, Commaille und Wicke beschäftigt. Sarzeau hat für etwa 200 Vegetabilien einen Gehalt an Kupfer dargethan. Ob wir dadurch berechtigt werden, an eine universelle Verbreitung des Kupfers durch die Pflanzenwelt zu glauben, muss dahin gestellt bleiben [2]). Sicher ist, dass, wenn das Kupfer als normaler

---

[1]) Ich will, was die älteren Arbeiten über diesen Gegenstand betrifft, auf Wackenroder's Aufsatz im Arch. f. Pharm., Bd. 75, p. 140 und 257, Bd. 76, p. 1 hinweissen. Von neueren Arbeiten will ich hier hervorheben: Ulex' Mitth. in der pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 4, p. 322', denen aber Noellner und Lossen widersprechen. Chem. Centrbl., Jahrg. 11 u. Journ. f. pr. Chem. Bd. 96, p. 460. — Bechamp's Arbeit, welche gleichfalls zu entgegengesetzten Resultaten wie diejenige Ulex' führte, hat schon wegen des eingehaltenen Experimentirverfahrens nur untergeordnetes Interesse. (Vergl. a. a. O.). Endlich ist zu nennen Wicke's Bericht in den „Göttinger gelehrten Anzeigen“. 1865.

[2]) Der Umstand, dass man in käuflicher Pottasche aus den verschiedensten Bezugsquellen wohl selten vergeblich nach Kupfer suchen wird, trotzdem sicher lange nicht überall bei der Darstellung derselben kupferne Geräthe in Anwendung gezogen werden, möchte allerdings mit für jene Annahme sprechen.

Bestandtheil vorkäme, doch seine Menge in den meisten Fällen so verschwindend klein ist, dass es grosse Uebung erfordert, dasselbe nur überhaupt aufzufinden. Andererseits ist durch die Versuche von John, Hopff u. A. dargethan, dass unter abnormen Verhältnissen einzelne Pflanzen grössere Mengen von Kupfer aufnehmen können (z. B. wenn dieselben mit Kupferlösungen begossen werden, wobei sie indessen auch kränkeln und sogar absterben). Wenn nicht geleugnet werden kann, dass in einzelnen Bodenarten sicher Kupfer vorhanden, so wäre auch denkbar, dass nur dort, wo dies der Fall, in die Pflanzen zufällig Kupfer gelange.

Ich will hier endlich noch bemerken, dass nach Versuchen von Durocher und Malagutti, die durch Field und Piesse bestätigt wurden, ein Kupfergehalt des Meerwassers unzweifelhaft ist, der sich auch in manchen Mineralquellen wiederholt (Wildungen).

Schon diese Andeutungen werden genügend beweisen, dass, um darzuthun, bei einer gerichtlichen Untersuchung gefundenes Kupfer sei nicht normaler Bestandtheil des Objectes, eine quantitative Bestimmung seiner Menge wünschenswerth ist. Dasselbe gilt dort, wo behauptet wird, Ursache des Kupfergehaltes einer untersuchten Substanz sei Anwendung kupferner Geräthe bei Präparation derselben (Speisen, Medicamente etc.). Man wird dann in manchen Fällen einer Gegenprobe bedürfen, zu der man das Object in der Weise sich darstellt, in der man den fraglichen Stoff bereitet glaubt und bei der man den unter solchen Umständen vorkommenden Kupfergehalt festzustellen sucht. Nur wo sehr bedeutende Mengen von Kupfer nachgewiesen werden können, hat man Grund, die Möglichkeit einer Vergiftung durch dasselbe anzunehmen.

§. 441. Bei bereits beerdigt gewesenen Leichen ist, falls sie Kupfer enthalten, zu prüfen, ob auch die Erde, in welcher sie gebettet waren, kupferhaltig und falls dem so ist, ob von diesem Stoffe in das Wasserextract der Erde übergehe.

§. 442. Als Corpus delicti bei einer Kupfervergiftung kann man eine Probe des Metalles, auf Eisen oder Platin niedergeschlagen, einreichen.

§. 443. Zur Beurtheilung der Frage, in welcher Form bei einer Vergiftung das Kupfer in den Organismus gelangte, mögen folgende Angaben über die wichtigeren Eigenschaften desselben und seiner Verbindungen dienen:

Metallisches Kupfer, ausgezeichnet durch seine rothe Farbe, krystallisirt mitunter in Würfeln und Octaëdern. Es schmilzt bei 1090° C. (Daniel-Plattner behaupten 1173° C., Riemsdyk 1330° C.); sein spec. Gewicht variirt je nach der Form, in der es vorliegt, zwischen 7,720—8,952. Es ist sehr dehnbar und lässt sich leicht schweissen. Gewöhnliches Kupfer ist weit weniger geneigt zu Oxydation als das Eisen. An der feuchten kohlensäurehaltigen Luft und in kohlensäurehaltigem Wasser überkleidet es sich allerdings allmählig mit einer Schicht von basisch kohlensaurem Kupferoxyd, an trockner Luft aber und in luftfreiem

---

Bekanntlich dienen in den verschiedenen Gegenden der Erde, in denen Pottasche fabricirt wird, sehr verschiedene Pflanzen dazu. Kupfergehalt der Cacao behauptet Duilaux im Bullet de la société chim. 1872, p. 33.

Wasser hält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert[1]). Beim Erhitzen an der Luft überzieht es sich anfangs mit einer rothen Schicht von Oxydul, später mit schwarzem (oxydulhaltigem) Oxyd. Bei längerer Berührung mit Wasser ertheilt es diesem einen eigenthümlichen sogenannten Kupfergeschmack, ohne dass sich gelöstes Kupfer in der Flüssigkeit anderweitig nachweisen liesse. In einzelnen verdünnten Säuren (Essigsäure) löst es sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Sauerstoff. Das gewöhnliche (gegossene oder gehämmerte) Kupfer ist in Salzsäure schwer löslich[2]), auch in verdünnter Schwefelsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung schwefliger Säure zu schwefelsaurem Kupferoxyd, indem es vorübergehend verschiedene Verbindungsformen (Schwefelkupfer, Oxysulfide etc.) durcheilt, deren Existenz sich durch dunkle Färbung der Oberfläche zu erkennen giebt. Das beste Lösungsmittel ist Salpetersäure, die schon im verdünnten Zustande das Metall löst. Ammoniak und seine Salze lösen bei Gegenwart von Luft das Kupfer. Schwefelwasserstoff färbt es auf der Oberfläche unter Umwandlung zu Schwefelkupfer schwarz. Vor dem Löthrohre erhitzt, färbt Kupfer die Flamme grün. Ueber die Legirungen des Kupfers siehe u. A. Otto's Ausführliches Lehrb. d. anorg. Chem. Abth. II, Bd. 3, 3. Aufl., p. 275.

Das Kupferoxydul ist roth, als Oxydulhydrat gelb, beide unlöslich in Wasser; in Ammoniak und Säure farblos löslich. Die warm bereitete Lösung in Salzsäure setzt beim Erkalten weissen krystallinischen Bodensatz von Chlorür ab. Die Salze sind farblos oder röthlich, aber sehr geneigt sich höher zu oxydiren und dann grün oder blau zu werden. In den Lösungen des Kupferoxyduls bringt:

Gelbes Blutlaugensalz weissen, schnell roth werdenden Niederschlag hervor,
Rothes Blutlaugensalz rothbraunen,
Jodkalium weissen, ohne dass sich die darüber stehende Flüssigkeit bräunt,
Rhodankalium weissen Niederschlag.
Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarzen,
Kali und Natron gelben, beim Erhitzen roth werdenden,
Ammoniak keinen Niederschlag.

Kupferoxydulverbindungen färben die Boraxperle, wenn sie sich nicht zugleich oxydiren, braunroth.

Kupferoxyd ist schwarzbraun bis schwarz, in Wasser unlöslich, in Säuren und Ammoniakliquor zu grün oder blau gefärbten Lösungen löslich. Es wird durch Wasserstoff leicht zu Metall reducirt, ebenso beim Glühen mit Soda und Kohle u. s. w. — Die Hydrate sind grün oder blaugrün, besitzen theilweise lebhafte Farbe (Bremerblau) und sind in Säuren und Ammoniakliquor ebenfalls leicht löslich, in verdünnter Natronlauge unlöslich. Das Verhalten der Lösungen gegen Reagentien ist bereits besprochen. Kupferoxydsalze sind blau oder grün; das schwefelsaure, salpetersaure, neutrale essigsaure Salz sind in Wasser löslich (Lösungen schmecken widerlich metallisch), die kohlensauren, phosphorsauren, basisch essigsauren, arsenigsauren Salze etc. sind schwer löslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd krystallisirt für gewöhnlich in blauen ein- und eingliedrigen Krystallen mit 5 Atomen Krystallwasser. Das wasserfreie Salz ist fast farblos, aber sehr geneigt, wieder Krystallwasser zu binden. Es ist in etwa 3 Theilen kaltem und $^1/_2$ Theil warmen Wasser löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Sie zeigt natürlich neben den Reactionen des Kupferoxydes diejenigen der Schwefelsäure.

---

[1]) Nur das gefällte oder reducirte pulverförmige Kupfer verwandelt sich an der Luft zu Oxydul.

[2]) Ueber Einwirkung von Säuren auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen siehe Calvert und Johnson in der Zeitschr. für anal. Chem. Bd. 6, p. 102, auch Journ. of the chem. soc. IV, p. 435.

§. **444.** Die Trennung des Kupferoxydes von Bleioxyd lässt sich mittelst Schwefelsäure, die von Silberoxyd und Quecksilberoxydul durch Chloride oder Salzsäure, von Quecksilberoxyd durch Verflüchtigen des letzteren bewerkstelligen. Zur Trennung von Zinn und Antimon kann man die Schwerlöslichkeit des Zinn- und Antimonoxydes in Salpetersäure benutzen und das Arsen lässt sich neben dem Kupfer leicht durch das Verhalten des Arsens im Marsh'schen Apparate einerseits und die Reactionen des Kupfers gegen Ammoniak und gelbes Blutlaugensalz andererseits nachweisen. Auch der Schwerlöslichkeit des Schwefelkupfers in Ammoniak ist hier zu gedenken.

§. **445.** Quantitative Bestimmung des Kupfers. Die Bestimmung des Kupfers kann man entweder in der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorbereiteten Lösung vornehmen, oder in dem eingeäscherten resp. verpufften Rückstande der zu untersuchenden Substanz. In ersterem Falle wird es empfehlenswerth sein, zunächst mittelst Schwefelwasserstoff aus nicht zu saurer Lösung Schwefelkupfer zu fällen, dieses in Salpetersäure aufzulösen, die erhaltene Solution zur Trockne zu bringen und im bedeckten Porzellan- oder Platintiegel[1]) anfangs gelinde zu erhitzen, später stark zu glühen, bis keine Zersetzungsprodukte der Salpetersäure mehr entweichen. Der Rückstand ist Kupferoxyd, welches man direkt wägen kann. Sollten dem Schwefelniederschlage organische Stoffe beigemengt gewesen sein, so könnte das Kupferoxyd theilweise zu Oxydul reducirt worden sein. Um den dadurch bedingten Fehler zu umgehen, befeuchtet man den Glührückstand, nachdem er erkaltet, wiederum mit etwas rauchender Salpetersäure, erhitzt aufs Neue und wägt erst den hier bleibenden Rückstand, dessen Oxydul wieder zu Oxyd umgewandelt worden.

Hat man in dem Aschen- oder Verpuffungsrückstande organischer Substanzen Kupfer quantitativ zu bestimmen, so löst man ihn, wenn nöthig unter Zusatz von Salpetersäure, in Wasser und fällt als Schwefelkupfer, um dieses in der angegebenen Weise weiter in Kupferoxyd überzuführen und als solches zu wägen.

Hat man ausser Kupferoxyd keine durch Natron fällbare Substanz in Lösung (kein Eisenoxyd oder Eisenoxydul), so kann man auch die verdünnte salpetersaure Lösung, ohne vorher Schwefelkupfer zu fällen, direkt mit verdünnter Natronlauge als Kupferoxyd präcipitiren. Man erhitzt dieselbe bis nahe zum Kochen, setzt nun so lange Natronlauge hinzu, als ein Niederschlag entsteht, erhitzt die Flüssigkeit einige Minuten lang bei der angegebenen Temperatur, lässt absetzen, filtrirt, bringt den Niederschlag wieder in die Schale, übergiesst mit Wasser und erhitzt zum Sieden, lässt wiederum absetzen und so mehrmals. Der Niederschlag wird zuletzt auf einem Filter gesammelt, getrocknet, vom Filter abgekratzt, das Filter für sich verbrannt, seine Asche mit dem Niederschlage in einen Platintiegel

---

[1]) Den man wegen des heftigen Spritzens in einen zweiten bedeckten Tiegel stellen kann.

gebracht, die Tiegel bedeckt[1]) und heftig geglüht. Das erhaltene Kupferoxyd muss man über Schwefelsäure erkalten lassen und dann wägen. 100 Theile desselben entsprechen 79,85 Theilen Kupfer. Sollten von solchen Oxyden, die durch Natron fällbar sind, nur Eisenoxyd oder Eisenoxydul vorhanden sein, so könnte man, nachdem man durch Erhitzen mit etwas Salzsäure und chlorsaurem Kali das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt hat, letzteres durch Fällung mit überschüssigem Ammoniak entfernen[2]) und aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupferoxyd mit Natronlauge fällen.

Sonstige gewichts- und maass-analytische Methoden zur Bestimmung des Kupfers sind in Fresenius Anleitung zur quant. Analyse einzusehen.

Bei Untersuchungen von thierischen und pflanzlichen Stoffen auf ihren normalen Gehalt an Kupfer wird man oft in den Fall kommen, dass bei sehr kleinen Mengen des letzteren Schwefelwasserstoff, Natron u. s. w. keinen Niederschlag mehr geben. Um in solchen, nur Spuren enthaltenden Substanzen den Kupfergehalt wenigstens annähernd festzustellen, kann man sich einer colorimetrischen Probe bedienen, die darin besteht, dass man die fragliche Lösung auf ein bekanntes aber möglichst kleines Volum bringt, mit einem bestimmten Volum Aetzammoniakliquor versetzt (jedoch so viel, dass freies Ammoniak in der Flüssigkeit ist) und nun die Intensität der blauen Farbe dieser ammoniakalischen Lösungen mit derjenigen anderer ammoniakalischer Kupferlösungen vergleicht, deren Kupfergehalt man kennt. Ulex hatte sich bei seinen (a. a. O.) erwähnten Versuchen einer ammoniakalischen Kupferlösung bedient, die in 100 CC. 0,01 Gramm Kupfer enthielt. Obige Flüssigkeit wurde so lange verdünnt, bis ihre Farbenintensität derjenigen der zu untersuchenden Lösung gleich kam, dann das Volum bestimmt und darnach die vorhandene Kupfermenge berechnet. Selbstverständlich müssen die Gefässe, in denen man die Flüssigkeiten vergleicht, aus gleichem Glase fabricirt, gleich gross und gleich gestaltet sein.

Wismuth.

§. **446.** Die Anwendung des Wismuths in der Technik ist eine seltene, nur in den physikalischen und chemischen Laboratorien hat man etwas häufiger mit diesem Metalle und seinen Verbindungen zu thun (leicht schmelzbare Legirungen). Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd (Bismuthum nitricum basicum seu praecipitatum; Wismuthpräcipitat, Magisterium Bismuthi) ist eins der häufiger angewendeten Heilmittel. Basisch kohlensaures Wismuthoxyd und das basische Chlorid finden als weisse Schminke Benutzung. Vergiftungen mit Wismuthsalzen gehören schon aus

---

[1]) Um Einwirkung reducirender Gase zu verhindern.

[2]) Da aber mit dem Eisenoxyd eine kleine Menge Kupferoxyd gefällt wird, so muss man den Niederschlag wiederum in Salzsäure lösen, aufs Neue mit Ammoniak fällen und dies so lange wiederholen, als noch das ammoniakalische Filtrat bläulich gefärbt erscheint. Die hier resultirenden kupferhaltigen ammoniakalischen Flüssigkeiten werden dem ersten Filtrate zugemengt und mit Natron behandelt.

den angegebenen Gründen zu den Seltenheiten, um so mehr, als die in der Medicin vorzugsweise benutzte Verbindung sicher eine sehr langsam und schwer lösliche ist, die in verhältnissmässig grossen Dosen vertragen werden kann (man giebt mitunter bis zu einer halben Drachme = 2 Gramm und mehr auf einmal). Das als Schminke benutzte Präparat dürfte, wenn es rein ist, ebenfalls bei äusserlicher Application kaum nachtheilige Einflüsse ausüben. Wenn wir diesen Gegenstand hier überhaupt berühren, so geschieht es vor Allem deshalb, weil bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung einmal als Arznei genossene Wismuthverbindungen dem Chemiker begegnen und dann leicht zu Verwechslungen mit anderen Metallen veranlassen könnten. Am leichtesten könnten noch einmal durch Verwechslung einzelne für sich lösliche neutrale Wismuthsalze (namentlich das neutrale Nitrat) Vergiftungen hervorbringen.

§. **447.** Bei diesen kann man die Eigenschaft hervorheben, dass sie mit wässrigen Flüssigkeiten zu basischem und saurem Salz zerfallen, von denen das letztere löslich ist und schon durch seine bedeutende Acidität giftig wirken müsste. Ausserdem ist zu bemerken, dass alle in der Natur vorkommenden Wismutherze arsenhaltig sind und dass dieses Arsen schwer vom Wismuth zu trennen ist, auch in die meisten Verbindungen desselben mit übergeht. Auch Blei kommt häufig in Wismuthpräparaten vor [1]). Wenn man beim Gebrauche von Wismuthpräparaten (Wismuthschminke) früher mitunter üble Folgen beobachtet haben will (Cardialgie etc.), so ist fraglich, wie viel dieser vermeintlichen Wirkung auf das Wismuthsalz und wie viel auf die Blei- oder Arsenbeimengung fällt.

Ueber die Veränderungen, welche Mundschleimhaut und Darm durch die gewöhnlichen Wismuthpräparate erfahren, berichtet nach Arbeiten von Stefanowitsch und Anderen Rudnew [2]). Man fand namentlich in der Mundhöhle ähnliche Symptome, wie beim Mercurialismus. In Nieren, Leber und im Herzmuskel wurden Wirkungen wie nach Phosphor bemerkt und in der Leber durch Lebedoff ausserdem eine Abnahme des Glycogengehaltes constatirt. Ueber die Form, in der das Wismuth zur Resorption gelangt, und über die Umstände, unter denen diese überhaupt geschieht, ist wenig bekannt. Dass eine partielle Aufnahme in die Saftcirculation selbst beim Gebrauche von Bismuthum nitricum basicum erfolgen könne, scheint aus Versuchen Orfila's hervorzugehen. Derselbe beobachtete einige Male nach Genuss von Wismuthpräcipitat Anwesenheit von Wismuth in Harn, Milz und Leber, und Lubinsky hat Wismuth im Speichel und in den Epithelzellen des Mundes chemisch nachgewiesen. Das als Medicament genossene Wismuthpräcipitat wird wohl sicher zum grösseren Theile wieder durch den Darm aus dem Körper entfernt, nachdem es in diesem in Schwefelwismuth verwandelt worden.

---

[1]) Jahresber. f. Med., Jahrg. 1869, Bd. 1, p. 365.

[2]) Millard erwähnt im Bull. gén. de Thérap., T. 72, p. 186, einen Fall, wo mit bleihaltigem Magisterium Bismuthi-Vergiftungen vorkamen.

§. **448.** Beim Zerstören organischer Gemenge mit chlorsaurem Kali und Salzsäure werden das Wismuthpräcipitat, das basisch kohlensaure Wismuthoxyd, auch fein vertheiltes Wismuthmetall und Schwefelwismuth allmählig als Chlorid gelöst, ohne dass bei der obwaltenden Temperatur eine Einbusse durch Verflüchtigung zu befürchten wäre. Nur beim Abdampfen concentrirter Lösungen des Chlorides erfolgt ein kleiner Verlust. Da die Lösung wohl immer schliesslich noch einen Rückhalt freier Säure besitzt, so ist in den wenigsten Fällen eine Abscheidung von basischem Salze beim Erkalten zu befürchten, welche zu einer Verwechselung mit Silber oder Blei veranlassen könnte. Dagegen wird diese Lösung, wenn sie nicht allzu sauer ist, beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag von basischem Salz liefern, der vom analog entstehenden Antimonniederschlage durch seine Unlöslichkeit in Weinsäure unterschieden werden kann.

Erfolgt ein solcher Niederschlag, so kann man denselben abfiltriren, wiederum in möglichst wenig Salz- oder Salpetersäure lösen und mit dieser Lösung die weiter unten zu besprechenden Identitätsreactionen vornehmen.

§. **449.** Die obige Lösung, auch diejenige, aus welcher schon ein Theil des Wismuths als basisches Salz abgeschieden wurde, giebt mit Schwefelwasserstoff einen dunkelbraunen Niederschlag von Wismuthsulfid. Dieser Niederschlag hat einige Neigung, sich an der Luft zu oxydiren, muss deshalb möglichst schnell und bei Gegenwart von etwas Schwefelwasserstoff abfiltrirt, auch mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden. Mit Jodkalium vor dem Löthrohre erhitzt, giebt er rothen Beschlag. Er ist in Ammoniak- und Ammoniaksalzlösungen, Schwefelammonium und in Schwefelalkalien unlöslich, in concentrirter Salpetersäure und auch in concentrirter Salzsäure[1]) löslich.

§. **450.** Die Lösung in der einen oder andern dieser Säuren wird vorsichtig zur Trockne gebracht, der Rückstand unter Zusatz von 2—3 Tropfen der betreffenden Säure wieder in 5—10 CC. Wasser aufgenommen. Die erhaltene Lösung muss folgende Reactionen geben:

1) Mit einem Ueberschusse von Wasser zusammengebracht, muss sie einen weissen Niederschlag von basischem Salz geben. Hat man salzsaure Lösung, so darf diese mit Alkohol keinen Niederschlag liefern (Unterschied von Bleichlorid). Auch darf die alkoholische Lösung des Wismuthchlorides mit Schwefelsäure kein Präcipitat bilden.

2) Alkalien, kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt fällen weisse Niederschläge, resp. Oxydhydrat oder basisch kohlensaures Salz. Auch kohlensaures Ammoniak fällt, löst aber den Niederschlag, wenn es

---

[1]) Um a priori einer Verwechselung mit Silber oder Blei vorzubeugen, empfiehlt sich die Salzsäure. Andererseits würde eine Salpetersäurelösung des Silbers und Bleies die später zu beschreibende Abscheidung von basischem Salze, die für Wismuth charakteristisch ist, beim Verdünnen nicht geben. Lösungen von Chlorblei und Salzsäure zeigen beim Verdünnen, wie oben gesagt, eine Abscheidung von krystallinischem Bleichlorid.

im nicht zu grossen Ueberschusse angewendet ist, nur spurweise wieder auf (Unterschied von Kupfer). Ebenso fällt Ammoniak ziemlich vollständig. Alle diese Niederschläge lösen sich in Kali **nicht** (Unterschied von Bleioxyd). Beim Erhitzen werden die Niederschläge gelb, indem wasserfreies Wismuthoxyd entsteht. Auch beim Erhitzen des durch Kalilauge gefällten Hydrates mit überschüssigem Kali bei der Siedetemperatur des Wassers geht jenes langsam in wasserfreies Oxyd über.

3) Chromsaures Kali giebt gelben Niederschlag, der in Kalilauge unlöslich, in Salpetersäure löslich ist (Unterschied von Blei).

4) Wismuthsalze mit Soda in der Reductionsflamme des Löthrohres auf Kohle erhitzt, werden zu weissem, deutlich krystallinischem, sprödem Metallkorn reducirt. Schwefelwismuth wird durch Cyankalium (5 Theile) zu Metall reducirt. Aus Lösungen wird Wismuth durch Zink abgeschieden und zwar früher als Arsen. Will man Wismuthpräparate auf Arsen prüfen, so muss man so lange warten, bis alles Wismuth reducirt ist. Erst dann kann man hoffen, dass flüchtiger Arsenwasserstoff entstehen wird. Indessen findet hiebei die Bildung von festem Arsenwasserstoff in reichlichem Maasse statt. Wismuth, in der Oxydationsflamme erhitzt, giebt gelben Beschlag von Wismuthoxyd.

Minder charakteristisch sind folgende Proben:

5) Blutlaugensalz giebt weissen Niederschlag,

6) Jodkalium gelbbraunen, auf Zusatz von Wasser allmählig gelbroth werdenden Niederschlag.

Die Wismuthsalze sind farblos, wenn ihre Säure farblos ist.

§. 451. Die **Trennung des Wismuths** von Arsen, Antimon, Zinn und Gold kann durch Behandlung der Sulfurete mit Schwefelammonium bewerkstelligt werden, auch durch Erhitzen der Sulfurete mit Soda und Schwefel und späteres Auslaugen der Schmelze mit Wasser, wobei Wismuthsulfid ungelöst bleibt.

Von Quecksilber lässt sich das Wismuth mit Hülfe der Hitze, bei der ersteres verflüchtigt wird, trennen. Auch das Verhalten der Sulfurete der beiden Metalle gegen Salpetersäure ist ein verschiedenartiges.

Von Silber und Blei (Quecksilberoxydul) zu trennen, kann das verschiedene Verhalten der Chloride gegen Alkohol benutzt werden. Zur Trennung von Kupfer kann man das verschiedene Verhalten der beiderseitigen Chloride gegen Wasser verwerthen. Beim Verdünnen einer nur wenig freie Säure und ausserdem Chlornatrium haltenden Lösung der beiden Chloride mit Wasser wird weisses basisches Wismuthchlorid gefällt, Kupfer bleibt in Lösung. Zu qualitativer Nachweisung beider wird man sich auch des abweichenden Verhaltens der Nitrate der Metalle gegen kohlensaures Ammoniak bedienen. Mengt man eine Lösung der salpetersauren Salze mit letzterem Reagens im Ueberschusse, so fällt basisch kohlensaures Wismuthoxyd, während zugleich eine blaue Kupferlösung entsteht. Indessen ist im Niederschlage etwas Kupfer mitgefällt und in der Flüssigkeit wenig Wismuth gelöst geblieben. Eine Wismuth-Kupfer-

lösung mit etwas Chlorammonium, und dann mit Aetzammoniakliquor im Ueberschusse versetzt, giebt einen weisslichen Niederschlag von basischem Wismuthsalz, während das Kupfer in Lösung bleibt (bis auf eine sehr geringe Menge, die mit in den Niederschlag übergeht.

§. **452.** Als Corpus delicti stelle man ein Körnchen von metallischem Wismuth dar. Ausserdem kann man auch einen Theil des Schwefelwismuths als solches einreichen.

§. **453.** Die quantitative Bestimmung des Wismuths geschieht am Besten aus der salpetersauren (nicht schwefel- oder salzsauren) Lösung, indem man diese mit Wasser verdünnt, dann eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse hinzubringt, eine Zeit lang zum Sieden erhitzt und endlich den weissen Niederschlag auf dem Filter aussüsst. Das getrocknete basisch kohlensaure Wismuthoxyd wird vom Filter genommen, das Filter für sich verbrannt, seine Asche dem kohlensauren Wismuthoxyde zugesetzt und beide nun im Porzellantiegel geglüht. Das zurück bleibende Wismuthoxyd wird gewogen; es enthält 89,655 $^0/_0$ Wismuth.

Auch das trockne salpetersaure Wismuthoxyd (basisches wie neutrales) hinterlässt beim Glühen Wismuthoxyd. Sonstige Bestimmungsmethoden sind in Fresenius, Anleit. zur quant. Anal., p. 283, einzusehen.

Kadmium.

§. **454.** Auch dieses Metall hat für uns geringe Bedeutung. Das Metall selbst wird hie und da zu leicht schmelzbaren Legirungen (Zahnplomben etc.) angewendet. Einzelne seiner Verbindungen (schwefelsaures Kadmiumoxyd und Jodkadmium) werden selten in der Medicin benutzt; Schwefelkadmium (jaune brillante) hat man neuerdings hie und da als Malerfarbe eingeführt. Die wichtigste Anwendung, die Kadmiumpräparate zu technischen Zwecken erfahren, ist die des Chlor-, Brom- und namentlich des Jodkadmiums in der Photographie.

Hinsichtlich der Wirkung auf den Organismus, der Resorption und der Abscheidung aus dem Körper scheint das Kadmium völlig dem Zink zu gleichen, bei dessen Besprechung wir auf diese Verhältnisse näher eingehen werden.

§. **455.** Die Zerstörungsmethode organischer Gemenge mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert uns schliesslich das Kadmium, in welcher Form es auch ursprünglich beigemengt war, als Kadmiumchlorid in Lösung. Letztere zersetzt sich bei starkem Eindampfen und es verflüchtigt sich dann auch etwas Kadmiumchlorid. Beim Verdünnen der neutralen Lösung scheidet sich kein basisches Kadmiumsalz ab.

Die Methode durch Verpuffen mit salpetersaurem Salz giebt einen Rückstand, in dem entweder (in Salz- oder Salpetersäure lösliches) Kadmiumoxyd oder unzersetztes (in Wasser lösliches) salpetersaures Kadmiumoxyd vorhanden. Glühen von kadmiumhaltigen organischen Körpern ohne

Zusatz von Oxydationsmitteln ist zu vermeiden, da das reducirte Kadmium zu den leichter flüchtigen Metallen gehört.

Auch auf dialytischem Wege konnte Marmé Kadmium leicht abtrennen [1]).

§. **456.** Aus den wässrigen Lösungen des Chlorkadmiums oder salpetersauren Kadmiumoxydes wird auch bei Gegenwart von freier Säure mittelst Schwefelwasserstoffs gelbes Schwefelkadmium gefällt. Letzteres gleicht hinsichtlich seiner Farbe dem Dreifach-Schwefelarsen, unterscheidet sich von demselben aber durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak, Kalilauge, Schwefelammonium und Schwefelalkalien, auch in Cyankaliumlösung. In concentrirter Salzsäure ist es löslich, auch in Salpetersäure und in kochender verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Letztere Eigenthümlichkeit kann nach Hofmann [2]) benutzt werden, um Schwefelkadmium von Schwefelkupfer zu trennen. Mit Schwefel und Soda zusammengeschmolzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt, bleibt das Schwefelkadmium ungelöst zurück (Unterschied von Arsen, Antimon, Zink). Schwefelkadmium mit Cyankalium erhitzt wird nicht reducirt.

Sehr kleine Mengen Kadmium konnte Marmé aus der mit Salzsäure und chlorsaurem Kali vorbereiteten Flüssigkeit durch Elektrolyse isoliren.

§. **457.** Die Lösungen des Kadmiums in Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure verhalten sich gegen Reagentien folgendermaassen:

1) Kali- und Natronlauge fällen weisses Oxydhydrat, welches sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst, dessen Fällung aber durch Weinsäure verhindert wird. Kocht man verdünnte weinsäure- und kalihaltige Lösungen, so scheidet sich weisses Kadmiumoxydhydrat ab. Das Kadmiumoxydhydrat wird beim Glühen zu braunem, wasserfreien Oxyde.

2) Ammoniak fällt weiss und löst, im Ueberschusse zugesetzt, leicht.

3) Kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt fällen weisses basisch kohlensaures Salz, welches sich bei Ueberschuss von kohlensaurem Alkali, auch in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak nicht löst.

4) Blutlaugensalz giebt weissen, in Kali unlöslichen Niederschlag,

5) Phosphorsaures Natron weissen Niederschlag (in neutralen Lösungen),

6) Oxalsäure weissen Niederschlag,

7) Chromsaures Kali in verdünnten Lösungen, auch wenn sie neutral sind, keinen Niederschlag (Unterschied von Silber, Quecksilber, Blei, Wismuth etc.).

8) Kadmiumsalze mit Soda und Kohle in der Reductionsflamme des Löthrohres erhitzt; werden zu Metall reducirt. Aus Lösungen fällen Zink und Magnesium das Kadmium. Auch Kupfer schlägt aus Lösungen nieder (Methode von Reinsch). Man löst den blaugrünen Beschlag nach Marmé in concentrirter Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, ent-

---

[1]) Zeitschr. f. rat. Med. Jahrg. 1867.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm., Bd. 115, p. 286.

fernt das Schwefelkupfer durch Cyankalium und behält dann ungelöst in der Flüssigkeit das gelbe Schwefelkadmium. Das Metall ist leicht flüchtig (nächst dem Quecksilber das am leichtesten flüchtige Metall), sein Dampf, mit atmosphärischer Luft in Berührung, oxydirt sich zu braunem Kadmiumoxyd. Erhitzt man Kadmium mit der Oxydationsflamme auf Kohle, so überzieht sich diese bald mit einem weit ausgebreiteten braunen, bläulich gesäumten Beschlage (Pfauenschweifbeschlag).

Die Kadmiumsalze sind farblos, falls ihre Säure ungefärbt ist.

§. **458.** Die wichtigste Reaction des Kadmiums ist diejenige mit Schwefelwasserstoff. Man reicht deshalb bei einer einschlägigen Untersuchung als Corpus delicti neben etwas reducirtem Kadmium auch etwas Schwefelkadmium ein.

§. **459.** Bei Anstellung der oben erwähnten Experimente ist eine Verwechslung mit anderen Metallen dieser Gruppe kaum möglich. Diejenigen, auf die besonders Rücksicht genommen werden muss, sind Arsen und Zinn; wie das Kadmium von diesen unterschieden und getrennt werden kann, ist bereits oben erläutert.

Kommt Kadmium einmal mit Quecksilber gemeinschaftlich vor, so kann die Trennung in Form des Sulfuretes mittelst Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Von Kupfer zu trennen, kann man sich ausser des bereits bezeichneten Weges auch des verschiedenartigen Verhaltens der beiderseitigen Sulfurete gegen Cyankalium oder verdünnte Schwefelsäure bedienen. Zur Trennung vom Bleioxyd und Wismuthoxyd kann man das verschiedene Verhalten der basisch kohlensauren Salze gegen Cyankalium benutzen[1]. Die betreffende Lösung wird mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschusse versetzt, dann eine Lösung von Cyankalium (die kein Schwefelkalium enthalten darf) zugesetzt, und nun eine Zeit lang erwärmt. Kohlensaures Bleioxyd und Wismuthoxyd bleiben ungelöst, Kadmium löst sich als Doppelcyanür. Wären Silber und Kupfer zugegen gewesen, so würden (bei nicht zu sauren Lösungen) auch diese beiden Metalle mit dem Kadmium als Doppelcyanür in Lösung gegangen sein. Die gemischte Lösung würde nun auf Zusatz von Salpetersäure bis zur sauren Reaction einen Niederschlag von Cyansilber geben, während sich Cyankupfer und Cyankadmium bei Ueberschuss der Salpetersäure wieder lösen würden.

§. **460.** Die quantitative Bestimmung des Kadmiums kann man so vornehmen, dass man mittelst kohlensauren Natrons aus der kochenden Lösung basisch kohlensaures Kadmiumoxyd fällt, dieses auf einem Filter aus möglichst dünnem Papier sammelt und auswäscht, trocknet, den Niederschlag möglichst vollständig abkratzt und dann das Filter mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak befeuchtet und wieder trocknet. Man verbrennt später das Filter, giebt die Asche zusammen mit dem basisch kohlensauren Kadmiumoxyde in einen Porzellantiegel,

---

[1]) Vergl. Fresenius und Haidlen in Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 43, p. 129.

bedeckt denselben und glüht. Das zurück bleibende Kadmiumoxyd wird gewogen; es enthält in 100 Theilen 87,5 Theile Kadmium. Auch als Schwefelkadmium kann man fällen, dieses auf tarirtem Filter abfiltriren, mit Schwefelkohlenstoff oder schwefligsaurem Natron von anhängendem Schwefel befreien. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthält in 100 Theilen 77,78 Theile Kadmium.

Zink.

§. 461. Absichtliche Vergiftungen mit schwefelsaurem Zink (weisser Vitriol, Galizienstein, Kupferrauch, Zincum sulfuricum, Vitriolum album) sind nicht gerade selten vorgekommen; zu zufälligen Vergiftungen dürften ausser dem genannten Sulfate vorzugsweise das in der Färberei und Medicin benutzte Chlorzink (Zincum chloratum s. muriaticum, Butyrum Zinci), das namentlich in der Photographie benutzte Jodzink, das als Malerfarbe benutzte Zinkoxyd (Zinkweiss, Zincum oxydatum, Flores Zinci) und basisch kohlensaure Zinkoxyd Gelegenheit bieten. Auch Geräthe aus metallischem Zink[1]), Zinkstaub aus metallurgischen Werkstätten, ferner das von mit Zinkplatten gedeckten Dächern herablaufende Regenwasser sind zu erwähnen[2]). Minder wichtig sind für uns einzelne Zinkoxyd haltige Farben, z. B. Rinmann's Grün, ferner das in der Medicin angewendete essigsaure und baldriansaure Zinkoxyd (Zincum aceticum et valerianicum), das Zincum cyanatum und ferrocyanatum, (Zinkoxychlorid als Zahnkitt,) Zinklegirungen — Messing, Neusilber etc.. Eine Zeit lang fanden sich im Handel Kautschukgegenstände, namentlich Saugepfropfen mit 40—50 $^0/_0$ Zinkoxyd. Die jetzt benutzten Halskragen aus Papier, welche häufig mit Zinkweiss angefertigt werden, sollen nach van der Weyde mitunter Hautausschläge hervorrufen. Endlich sei hier noch des Missbrauches erwähnt, den manche Bäcker, ähnlich wie mit Kupfervitriol, auch mit dem Zinksulfate treiben, indem sie dasselbe dem aus schlechtem Mehl bereiteten Brodteige zufügen und dadurch ein gut erscheinendes und längere Zeit frisch bleibendes Brod erzielen.

§. 462. In seinem Verhalten gegen den thierischen Organismus gleicht das Zink nach manchen Richtungen hin dem Kupfer, auch ist bereits auf die nahe Uebereinstimmung in der Wirkung des Zinks

---

1) Ueber die Nachtheile des in Zinkgefässen aufbewahrten Weines vergl. Journ. de chim. méd., Jahrg. 1868, p. 280, über das in Zinkgefässen aufbewahrte Wasser siehe Jahresber. f. Pharm. f. 1874.

2) Es ist hier allerdings bei weitem weniger Furcht nöthig als bei Wasser, welches mit metallischem Blei in Berührung war. Sehr bald überzieht sich das der Atmosphäre ausgesetzte Zinkblech mit einer zusammenhängenden, fest anliegenden Schicht von sehr schwer löslichem basisch kohlensaurem Zinkoxyd, die das darunter gelegene Metall vor weiterer Einwirkung schützt, selbst aber nur in äusserst geringer Menge vom Wasser aufgenommen wird. (Pettenkofer — Dingler's polyt. Journal, Bd. 145, p. 296.)

und Kadmiums aufmerksam gemacht worden. Wie die löslichen Verbindungen des Kupfers, so scheinen auch die des Zinks und Kadmiums im Körper schnell zur Wirkung zu gelangen und diese sich zunächst durch eine Veränderung der Albuminate zu manifestiren, bei welcher sicher ebenso wie beim Kupfer in Wasser schwer lösliche Zink- und Kadmiumverbindungen entstehen. Lieberkühn hat eine Eiweissverbindung des Zinks näher untersucht, die 4,7 % Zinkoxyd enthielt. Wahrscheinlich ist, dass diese Combinationen im weiteren Verlaufe des Darmes allmählig wieder zersetzt werden und dass sowohl Zink als Kadmium ins Blut aufgenommen werden. In welcher Form dies vor sich geht, ist ebenso wenig untersucht als beim Kupfer. Constante Veränderungen des Blutes hat man weder bei Vergiftungen mit Zink noch mit Kadmium aufgefunden.

Nach Einführung in den thierischen Körper ist Zink und Kadmium beobachtet worden, u. A. im Harne, in der Leber und Milz; Kadmium von Marmé auch im Hirn, in den Nieren und im Herzen. Berücksichtigt man die chemischen Eigenthümlichkeiten des Zinks, die Leichtlöslichkeit des Metalles sowohl wie seiner meisten Verbindungen, theils in Wasser, theils in schwach sauren, auch alkalischen Flüssigkeiten, die geringere Neigung des Zinks, namentlich bei Gegenwart von Säuren, in Schwefelzink überzugehen, so darf man wohl annehmen, dass seine Aufnahme in der Saftcirculation schnell und vielleicht selbst vollständiger wie beim Kupfer erfolgen müsse, dabei aber auch seine Abscheidung aus dem Organismus minder langsam stattfinden dürfte. Auch für Kadmium hat Marmé nachgewiesen, dass die Elimination bald beginne und hauptsächlich (vielleicht ausschliesslich) durch die Nieren erfolge.

Bei Einführung grösserer Mengen von Zink- und Kadmiumpräparaten, namentlich löslichen, in den Magen, sieht man meistens sehr schnell Erbrechen eintreten, durch welches der grössere Theil des Giftes wiederum fortgeschafft wird, später folgen gewöhnlich flüssige oft blutige Stühle. Hat eine acute Zink- oder Kadmiumvergiftung tödlichen Ausgang gehabt, so findet sich die Schleimhaut des Magens meistens mehr oder minder entzündet (Gastritis)[1]. Bei Arbeitern, welche in Zinkweissfabriken arbeiten, ist hie und da eine katarrhalische Affection des Darmkanales beobachtet, meist aber ohne schlimmere Folgen. Ueber bei Menschen beobachtete Vergiftungen mit Chlorzink siehe Hensell[2]. Im Ganzen müssen sowohl Chlorzink als Chlorkadmium als ziemlich energisch wirkende Salze bezeichnet werden, bei denen sich neben den Symptomen, wie sie den übrigen löslichen Verbindungen beider Metalle zukommen, auch noch eine corrodirende Wirkung nachweisen lässt.

---

[1] Ueber Veränderung einzelner Organe, die Michaelis nach fortgesetztem Genusse von Zinkoxyd eintreten sah, vergl. Arch. f. physiol. Heilkunde, Jahrg. 10, p. 128.

[2] Vergl. in der Berliner klin. Wochenschr., Jahrg. 3, 1866, p. 191, ferner Brunton in Glasgow med. Journ. Jahrg. 1870, p. 514 und Pharmaceutical Journ. and Trans. T. 11, p. 726 u. p. 728.

§. **463.** Chemisch können wir das Zink als Uebergangsglied zu einer andern Gruppe von Elementen betrachten, die namentlich vom Standpunkte des Analytikers ihre Berechtigung besitzt. Während die bis jetzt vorgeführten Metalle aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff leicht abgeschieden werden, selbst wenn sie durch freie Mineralsäuren stark saure Reaction angenommen hatten, so wird das Zink aus der mit Mineralsäuren angesäuerten Lösung nicht, wohl aber aus der, gewisse organische Säuren haltenden Lösung (Essigsäure, Milchsäure etc.) als Schwefelzink präcipitirt, ausserdem aber auch aus der mit Ammoniak alkalisch gemachten Flüssigkeit. Letztere Eigenschaft, die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung (Schwefelammonium), theilt das Zink mit den nächstfolgenden Metallen und dem Thallium.

§. **464.** Die Zerstörung der mit Zinkverbindungen gemengten organischen Substanzen durch chlorsaures Kali und Salzsäure liefert uns das Zink, es möge in welcher der gewöhnlicheren Formen es wolle, vorliegen, als Chlorid. Die zur Zerstörung nothwendige Temperatur reicht wohl kaum hin, auch nur Spuren von Zinkchlorid zu verflüchtigen. Etwas Derartiges wird aber statthaben, wenn man die Lösung später zur Trockne bringt. Die saure Lösung, die man bei Benutzung der Methode erhält, scheidet weder beim Erkalten noch Verdünnen einen zinkhaltigen Niederschlag aus.

§. **465.** Da sie freie Salzsäure enthält, wird auch durch Schwefelwasserstoff in ihr nur dann ein Niederschlag entstehen, wenn zugleich eines der früher besprochenen Metalle zugegen ist. Diese Eigenthümlichkeit bietet ein vortreffliches Mittel dar, das Zink von den früher abgehandelten Metallen zu trennen. Versetzt man, nachdem man aus der nicht allzu stark sauren Lösung die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Substanzen präcipitirt und filtrirt hat, das Filtrat, oder falls kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoff erfolgte, die Originallösung mit essigsaurem Natron oder essigsaurem Ammoniak, so dass alle freie Salzsäure in Chlorid übergeführt wird und in der Flüssigkeit nur freie Essigsäure vorhanden bleibt, so wird nun, wenn man durch erneuertes Einleiten von Schwefelwasserstoff oder durch (farbloses) Schwefelammonium dafür gesorgt hat, dass genügend disponibler Schwefelwasserstoff vorhanden, der grössere Theil des Zinks als weisses Schwefelzink präcipitirt. Wären zugleich Eisen, Mangan, Chrom u. a. zugegen, so würden diese Metalle in Lösung bleiben, so lange nicht alle Essigsäure durch Schwefelammonium neutralisirt worden.

Das Schwefelzink muss möglichst schnell abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden, da es sonst an der Luft leicht zu in Wasser löslichem schwefelsaurem Zinkoxyd oxydirt wird.

Auch solchergestalt könnte man die Präcipitation des Schwefelzinks vornehmen, dass man die freie Salzsäure durch Ammoniakflüssigkeit neutralisirt (wobei ein geringer Ueberschuss der letzteren anzuwenden ist), dann Schwefelammonium zufügt. Mit dem Schwefelzink werden unter

diesen Umständen auch Schwefeleisen, eventuell Chromoxydhydrat, Thonerdehydrat, Schwefelnickel, -kobalt und -mangan gefällt. Wegen des fast nie zu vermeidenden Eisengehaltes ist der Niederschlag meist grau oder schwärzlich. Um letzteren zu entfernen, filtrirt man, nachdem der Niederschlag sich gebildet hat, schnell ab, wäscht aus und bringt den noch feuchten Niederschlag mit mässig verdünnter Essigsäure zusammen, mit der man unter mehrfachem Agitiren eine Zeit lang stehen lässt. Man filtrirt, nachdem der Niederschlag eine helle Farbe angenommen hat.

Das Schwefelzink ist unlöslich in Schwefelammonium, Ammoniakliquor und auch in Kalilauge (Unterschied von Thonerde, die übrigens auch in Essigsäure löslich ist), unlöslich in mässig concentrirter Essigsäure. Es ist schwer löslich in Salzsäure; in Salpetersäure leicht löslich; auch in mässig concentrirter warmer Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

§. **466.** Um eine Lösung zu erzielen, in der sich das Zink weiter constatiren lässt, kann man entweder direkt in Salpeter- oder Schwefelsäure lösen, oder vorher das Schwefelzink durch Rösten im Porzellantiegel zu Zinkoxyd umwandeln und dieses in Schwefelsäure (nicht Salzsäure), der man etwas Salpetersäure zugesetzt hat[1]), lösen. Aus der Lösung wird der Ueberschuss der zugesetzten Säure durch Eindampfen möglichst entfernt. Der wieder in Wasser aufgenommene Rückstand giebt folgende Reactionen:

1. Kali- und Natronlauge, auch Ammoniak fällen weisses Zinkoxydhydrat, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels sich wieder löst (Unterschied von Kadmium), aus diesen Lösungen aber beim Kochen derselben mehr oder minder vollständig wieder abgeschieden wird.

2. Kohlensaures Kali oder Natron fällen weisses basisch kohlensaures Zinkoxyd, welches bei Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst wird. Dieses Präcipitat giebt, abfiltrirt und getrocknet, bei vorsichtigem Erhitzen seine Kohlensäure ab. Das erhaltene Zinkoxyd ist weiss und feuerbeständig, es leuchtet beim Glühen lebhaft (auch nachdem es wieder erkaltet ist, leuchtet es im Dunkeln noch eine Zeit lang nach). Während es erhitzt ist, nimmt es eine gelbe Farbe an, die es beim Erkalten wieder verliert. (Kadmiumoxyd wird beim Erhitzen braun und bleibt auch beim Erkalten so gefärbt.)

3. Kohlensaures Ammoniak fällt zwar auch, löst aber, im Ueberschusse angewendet, wieder auf (Unterschied von Kadmium).

4. Blutlaugensalz giebt einen weissen Niederschlag von Ferrocyanzink, der in verdünnten Säuren unlöslich ist. In Kalilauge ist dieser Niederschlag beim Kochen löslich, aus der filtrirten Lösung wird er durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction wieder gefällt. Nach einer

---

[1]) Man richtet das Quantum des Säuregemisches so ein, dass das Zinkoxyd möglichst genau durch Schwefelsäure neutralisirt wird und nur Salpetersäure im freien Zustande vorhanden ist.

älteren Anleitung soll die salzsaure Lösung, welche auf Metalle der vorigen Gruppe untersucht war, dadurch auf Zink geprüft werden, dass man mit Blutlaugensalz versetzt, den entstehenden Niederschlag abfiltrirt, nach genügendem Auswaschen in warmer Kalilauge löst, die Lösung filtrirt und dann das Filtrat wieder mit Salzsäure sauer macht. Das nun wieder präcipitirte Ferrocyanzink soll als Corpus delicti eingereicht werden. Da diese Methode die Untersuchung auf andere giftige Metalle der folgenden Gruppe erschwert, auch zufällig vorhandenes Eisen diese Reaction undeutlich macht, so kann ich dieselbe nicht besonders empfehlen.

5. Beim Erhitzen von Zinkpräparaten mit Soda vor dem Löthrohre auf Kohle wird, falls die Reductionsflamme angewendet wird, Zink reducirt. Da das Metall ziemlich leicht flüchtig, so wird dasselbe grösstentheils dampfförmig entweichen und dabei theilweise wieder zu Zinkoxyd oxydirt werden. Letzteres breitet sich als gelber, nach dem Erkalten weisser, Beschlag weit über die Kohle aus.

Eine der charakteristischsten Reactionen des Zinkes bleibt die oben bezeichnete gegen Schwefelwasserstoff. Dieselbe gestattet ausserdem, das Zink von vielen anderen Metallen zu trennen. Wollte man Zink dadurch von den organischen Substanzen befreien, dass man mit salpetersaurem Salz verpufft, so muss man durch ziemlich reichlichen Zusatz von Soda dafür sorgen, dass kein Zink an Chlor gebunden bleibt, da sonst hie und da Zinkchlorid entweichen könnte. Will man organische Substanzen, in denen man Zink aufsuchen will, geradeswegs durch Verbrennen für sich zerstören, so ist daran zu erinnern, dass hier nicht allein Zinkchlorid, sondern auch reducirtes Zink durch Verflüchtigung verloren gehen könnte.

§. 467. Vor einigen Jahren wurde man darauf aufmerksam, dass manche im Handel vorkommende Kautschukgegenstände einen beträchtlichen Gehalt an Zinkoxyd besassen. Bei Anwendung der Saugepfropfen aus verfälschtem Kautschuk bei der künstlichen Ernährung von Kindern wurden von einzelnen ärztlichen Autoritäten Erkrankungen beobachtet, die sie nur auf Kosten des Zinkoxydes schreiben konnten. In manchen Ländern ist aus diesem Grunde der Verkauf solcher zinkoxydhaltiger Saugepfropfen verboten worden. Hat man Kautschuk auf eine Beimengung von Zinkoxyd zu prüfen, so empfehle ich, in einem Porzellantiegel Salpeter zu schmelzen und in die geschmolzene Masse von dem fein zerschnittenen Kautschuk zu kleinen Portionen allmählig einzutragen. Die nach dem Verpuffen rückständige Masse wird später in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, der Abdampfrückstand wieder gelöst, mit essigsaurem Natron versetzt und dann das Zink mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium niederschlägt. Sollte der aus essigsaurer Lösung präcipitirte Schwefelwasserstoffniederschlag schwarz gefärbt sein, so wäre an eine Beimengung von Bleiweiss zu denken. Aehnlich kann auch ein Zinkgehalt im Brode dargethan werden.

§. **468.** Wenn bei einer gerichtlichen Untersuchung Zink gefunden worden, so kann man als Corpus delicti ausser dem Ferrocyanzinkniederschlage noch eine Probe Schwefelzink einreichen.

§. **469.** Ist Zink gefunden, so fallen Bedenken, wie die für das Kupfer geäusserten, dass dasselbe als normaler Bestandtheil des thierischen Körpers auftreten könne, fort. Auch im Pflanzenreiche ist Zink nur ganz vereinzelt constatirt (Viola calaminaria, Abart der Viola lutea Smith)[1]). In den Leichen bleibt es lange nachweisbar. Wird es gefunden, so bleibt die Frage zu entscheiden, ob es nicht als Brechmittel gereicht worden, oder von einem Zinkweissanstriche des Sarges stamme, oder ob es nicht in Form von Chlorid zum Einbalsamiren der Leiche benutzt sei.

§. **470.** Zur Beurtheilung der Frage, in welcher Form das Zink in den Organismus gelangte, dienen folgende Angaben über die hier bemerkenswerthen Eigenschaften des Metalles und seiner Verbindungen:

Metallisches Zink ist von bläulich weisser Farbe und starkem Metallglanze, blättrig krystallinisch und bei gewöhnlicher Temperatur spröde. Spec. Gew. = 7,03—7,2. Schmelzpunkt = 420° C.; bei höherer Temperatur verdampft es. An der Luft verbrennt es mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd; an trockner Luft hält es sich ziemlich unverändert, an feuchter, namentlich kohlensäurehaltiger überzieht es sich mit einer weissen Kruste von basisch kohlensaurem Zinkoxyd.

Verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure lösen Zink, auch verdünnte Essigsäure u. a. schwächere Säuren, jedoch beginnt die Einwirkung der Säuren um so langsamer, je reiner das Zink ist. Einmal durch eine Säure angeätztes Zink, oder ein solches, welches man mit einem ganz dünnen Ueberzuge von Platin versehen, wird sogleich gelöst. Die Lösungen enthalten das Zinkoxydsalz der betreffenden Säure. Auch die wässrigen Lösungen der Alkalien greifen in der Wärme das Zink an, namentlich ist die Einwirkung derselben ziemlich energisch, wenn das Zink durch Berührung mit Platin oder Eisen stärker positiv erregt wird. Die entstehenden Lösungen enthalten eine Verbindung von Alkali mit Zinkoxyd. Sie werden bei längerem Kochen unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat zersetzt. Zinkoxyd (Zinkblumen, Zinkweiss) ist weiss oder gelblich, meistens amorph, sein Verhalten in der Wärme schon früher besprochen[2]). In Wasser ist es kaum spurweise löslich, verbindet sich mit demselben aber zu Hydrat. In Säuren, auch in Alkalilaugen, Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammoniak ist es löslich, die Lösungen sind farblos. Verhalten derselben bereits früher besprochen.

Die Salze des Zinkoxydes sind farblos, so lange die Säure ungefärbt. Das kohlensaure und basisch kohlensaure Salz (Zinkspath und Galmei), das neutrale phosphorsaure und oxalsaure Salz sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Die Carbonate theilen mit dem Zinkoxyde die meisten Reactionen, sind aber in Säuren unter Entwickelung von Kohlensäure löslich und entlassen auch beim Glühen Kohlensäure, indem sie zu Zinkoxyd werden. Das salpetersaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser löslich. Letzteres krystallisirt für gewöhnlich mit 7 Atomen Wasser in geraden vierseitigen Prismen des zwei- und einaxigen Systemes; es wird unter dem Namen Zinkvitriol (Galizienstein,

---

[1]) Braun im Chem. Centralbl., Jahrg. 1854, p. 173.

[2]) Die Fähigkeit in der Hitze gefärbt, beim Erkalten wieder hell zu werden, theilt das Zinkoxyd mit dem Oxyde des neu entdeckten Indiums. Bei diesem tritt die Erscheinung noch weit auffälliger ein.

Zincum sulfuricum) mehrfach in der Technik angewendet. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa zwei Theilen Wasser; bei der Siedetemperatur bedarf es kaum einen Theil. Seine Lösungen reagiren sauer, sie werden durch Schwefelwasserstoff nur theilweise zerlegt. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, später erfährt es selbst eine Zersetzung, indem Zinkoxyd hinterbleibt, schweflige Säure und Sauerstoff entweichen.

Auch das essigsaure Zinkoxyd ist in Wasser löslich, es krystallisirt meistens in fettglänzenden Krystallschuppen. Das baldriansaure Zinkoxyd krystallisirt gleichfalls in fettglänzenden Schuppen, dasselbe verbreitet beim Aufbewahren an der Luft den Geruch der Baldriansäure.

Chlorzink und Jodzink sind beide farblos, letzteres Salz erfährt aber bei längerem Aufbewahren leicht eine Zersetzung, in Folge welcher es von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt wird. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich und zählen zu den am meisten hygroskopischen Salzen, die bekannt sind. Auch in Weingeist sind sie löslich. Die wässrigen Lösungen geben die oben beschriebenen Reactionen der Zinkoxydsalze und ausserdem diejenigen des gebundenen Jodes und Chlors. Beim Eindampfen der wässrigen Lösungen dieser Stoffe erfahren dieselben leicht eine Zersetzung, namentlich wenn man über freiem Feuer erhitzt und versucht, den Rückstand wasserfrei zu erhalten. Ein Theil der Haloidverbindung geht in Zinkoxyd über; letzteres verbindet sich seinerseits weiter mit dem unzersetzten Antheile zu Zinkoxychlorid und Oxyjodid. Bei noch stärkerem Erhitzen giebt das Oxychlorid und Oxyjodid einen Theil des Zinkchlorides oder Jodides ab, welches sich verflüchtigt, indem vorzugsweise nur Zinkoxyd zurückbleibt. Beim Mischen einer syrupdicken Lösung von Zinkchlorid mit Zinkoxyd beobachtet man sehr bald ein Erstarren der Masse. Es entsteht ein Oxychlorid. welches fast unlöslich in Wasser ist. Solche Zinkoxychloride sind neuerdings als Ausfüllung hohler Zähne angewendet.

Concentrirte Zinkchloridlösung macht Cellulose stark aufquellen und führt sie in eine Substanz über, welche durch freies Jod blau gefärbt wird.

§. 471. Quantitative Bestimmung des Zinks kann am besten durch Fällung als Schwefelzink oder als kohlensaures Zinkoxyd geschehen. Ersteres kann, wenn es im Uebrigen rein genug ist, von überschüssigem Schwefel durch Glühen im Wasserstoffstrome befreiet und dann gewogen werden. Die Einzelheiten dieses Glühverfahrens sind bereits beim Blei besprochen worden[1]). Eine Reduction des Schwefelzinks findet hiebei nicht statt. Da bei Gegenwart von Magnesia diese leicht durch den Schwefelwasserstoff mitgefällt werden könnte, so muss dafür gesorgt werden, dass in der Flüssigkeit, aus der das Schwefelzink präcipitirt werden soll, reichliche Mengen von Chlorammonium, die das Mitgefälltwerden des Magnesiums verhindern, vorhanden sind.

Hat man im Niederschlage des Schwefelzinks Gegenwart von beigemengten organischen Stoffen zu fürchten, so ist es besser, letztere durch Eindampfen mit rauchender Salpetersäure erst zu vernichten und sich schliesslich eine Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Zinkoxyd (Chlorzink) zu verschaffen, aus der man mittelst kohlensauren Natrons das Zink als basisch kohlensaures Salz fällt. Für letztere Ope-

---

[1]) Noch hinzuzufügen wäre, dass das Glühen nicht unnöthig lange fortgesetzt werden darf, weil sonst ein kleiner Verlust unvermeidlich.

ration können die beim Kadmium beschriebenen Handgriffe benutzt werden (§. 460). Der Niederschlag wird später, wie beim Kadmium erwähnt, durch Glühen im Porzellantiegel in Zinkoxyd umgewandelt und als solches gewogen.

Will man direkt aus einer Zinkoxydlösung durch kohlensaures Natron das Zink präcipitiren, so ist daran zu erinnern, dass Gegenwart von Ammoniaksalzen die vollständige Fällung hindert. Man muss, im Falle diese zugegen sein sollten, einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron anwenden und mit diesem zur Trockne verdunsten, um so das Ammoniak als kohlensaures Ammoniak zu verflüchtigen. Uebrigens ist es bei Gegenwart von Ammoniaksalzen stets empfehlenswerth, das Zink als Schwefelzink zu fällen.

Selbstverständlich sind bei quantitativer Bestimmung des Zinks die oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln in Anwendung zu bringen, um das gleichzeitige Mitgefälltwerden von Eisen, Mangan und Thonerde zu hindern.

100 Theile Schwefelzink enthalten 67,03 Zink, 100 Theile Zinkoxyd 80,26 Theile Zink.

Nickel und Kobalt.

§. **472.** Es wäre kaum nöthig, diese Metalle hier überhaupt anzuführen, da vorläufig keine ernstlichen Besorgnisse vorliegen, dass sie und ihre Präparate zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen dienen werden. Da aber dieselben zu technischen Zwecken benutzt werden, so könnte doch die Gegenwart des einen oder andern im Objecte einer gerichtlich chemischen Untersuchung einmal constatirt werden.

Von in der Technik benutzten Stoffen, in denen Nickel vorhanden, sind namentlich die aus Kupfer, Zink und Nickel zusammengesetzten Legirungen, die wir als Neusilber, Argentan u. s. w. bezeichnen, beachtenswerth. Die Frage, inwieweit von Geräthschaften aus diesen Legirungen üble Einflüsse erwartet werden können, ist wohl noch nicht genügend beantwortet worden [1]).

Kobalt dient besonders zur Bereitung einzelner als Farben benutzter Gegenstände, zu denen u. a. das bereits beim Zink erwähnte Rinman'sche Grün, aber ferner auch die unter dem Namen des Zaffer (Kobaltoxyduloxyd) und der Smalte gebräuchlichen Präparate (letztere vorzugsweise ein Kobaltglas, in dem aber stets Arsensäure angetroffen wird — §. 360) Beachtung verdienen. Ausserdem ist an die Benutzung einzelner Kobaltoxydulsalze (salpetersaures) als sympathetische Tinte hier zu erinnern.

§. **473.** Ueber die Wirkung der Nickel- und Kobaltpräparate, so

---

[1]) Ueber ihr Verhalten gegen Essig- und Apfelsäure vergl. Arch. f. Pharm., Bd. 34, p. 282 u. 286.

weit sie löslich sind, auf den thierischen Körper ist wenig bekannt. Das Wenige ist aus Orfila's Toxicologie und Hasselt's Giftlehre ersichtlich[1]).

§. 474. Für die Trennung des Nickels und Kobalts von organischen Substanzen können im Allgemeinen die beim Zink erwähnten Gesichtspunkte gelten, nur sind beide Metalle bei Weitem weniger flüchtig als das Zink und kann deshalb die Zerstörung beigemengter organischer Stoffe ohne Furcht durch Einäschern bewerkstelligt werden.

§. 475. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen des Nickels, sobald freie Mineralsäuren vorhanden sind, kein Sulfuret. Gegenwart von geringen Mengen freier Essigsäure hindert die Abscheidung von schwarzbraunem Schwefelnickel und Schwefelkobalt nicht (Auswaschen mit chlorammoniumhaltigem Wasser), weil sonst Schwefelnickel wieder in Lösung geht und das Filtrat tiefbraun färbt.

Es gleichen diese Metalle insofern dem Zink, mit dem sie auch bei Benutzung der für Zink empfohlenen Abscheidungsmethode durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung präcipitirt werden. Nur wenn reichlicher freie Essigsäure vorhanden, könnte die Fällung, namentlich des Nickels, unvollständig bleiben, während Zink noch ziemlich vollständig zur Abscheidung käme. Am besten werden Nickel und Kobalt aus neutraler oder alkalischer Lösung durch Schwefelammonium gefällt. Die Niederschläge von Schwefelnickel und Schwefelkobalt sind bei Gegenwart von Luft etwas zur Oxydation (zu schwefelsaurem Salz) geneigt. Werden sie, noch feucht, mit Essigsäure behandelt, so lösen sie sich, wie das Schwefelzink, nicht. Eine Beimengung von einem dieser Sulfurete beim Schwefelzink würde sich unter diesen Umständen dadurch zu erkennen geben, dass der Niederschlag nicht rein weiss, sondern grau und bei irgend grösseren Mengen dunkelgrau bis schwarzgrau gefärbt ist. In Lösungen von Kalihydrat, Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelalkalien sind die Niederschläge nicht löslich. Löslich sind sie aber in concentrirter Salz- und Salpetersäure, auch in mässig verdünnter Schwefelsäure und Cyankaliumsolution.

Die sauren Lösungen enthalten die betreffenden Oxydulsalze; die des Nickels sind grünlich, die des Kobalts röthlich gefärbt. Beim Abdampfen geben sie resp. grünes und rothes Salz als Rückstand. Wird letzterer so weit erhitzt, dass er wasserfrei wird, so geht die grüne Farbe des Nickels in gelb, die rothe des Kobalts in blau über.

§. 476. Die Lösungen verhalten sich gegen Reagentien folgendermaassen:

---

[1]) Ueber Kobalt siehe auch eine neuere Arbeit von Siegen im N. Repert. f. Pharm., Bd. 22, p. 307 (1873) und über beide einige Notizen von Mayençon und Bergeret im Jahresber. d. Pharm., J. 1874.

A. Nickel.

1) Alkalihydrate fällen grünes Oxydulhydrat, welches in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist (ähnlich dem Kupfer), aus seiner Lösung aber durch grössere Mengen Natronlauge wieder gefällt wird (Kobalt wird aus solcher ammoniakalischen Lösung nicht gefällt).

2) Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen und lösen im Ueberschusse wieder zu blauer Flüssigkeit.

3) Kohlensaure Alkalien fällen hellgrünes, basisch kohlensaures Nickeloxydul, welches sie, im Ueberschusse zugesetzt, nicht wieder lösen, welches aber von Ammoniakliquor und Lösungen von kohlensaurem Ammoniak gelöst wird.

4) Gelbes Blutlaugensalz fällt hellgrünen Niederschlag.

5) Cyankalium fällt apfelgrünes Cyannickel, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wird (Kobalt wird durch Salzsäure nicht wieder gefällt). Aus der mit Kalilauge versetzten Cyankaliumlösung wird durch eingeleitetes Chlor und Nickel wieder gefällt (Kobalt nicht).

6) Oxalsäure fällt langsam grünes Oxalat, im Ueberschusse des Fällungsmittels schwer löslich, in Ammoniak leicht löslich, beim Stehen an der Luft sich wieder abscheidend (Kobalt scheidet sich unter denselben Umständen nicht oder sehr langsam ab).

7) Unterchlorigsaures Natron fällt aus neutralen Lösungen schwarzblaues Oxydhydrat (bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt erst allmählig — Unterschied von Kobalt). Dasselbe ist in Essigsäure, verdünnter Salpetersäure und Aetzammoniakflüssigkeit löslich. — Versetzt man essigsaure Lösungen des Nickeloxyduls mit unterchlorigsaurem Natron, so fällt in der Kälte kein Niederschlag, wohl aber wird Nickeloxydhydrat beim Kochen schwarzblau gefällt. Ist Kobalt zugegen, so fällt der Niederschlag (auch der des Nickels) erst nach dem Neutralisiren mit Soda.

8) Kaliumsulfocarbonat bringt in sehr verdünnten Nickelsalzlösungen rosenrothe, in concentrirteren braunrothe Färbungen hervor. Die Empfindlichkeit ist nach Braun so bedeutend, dass in 1 CC. Flüssigkeit noch 0,01 Milligr. Nickel erkannt werden kann.

9) Die Phosphorsalz- und Boraxperle färben Nickelsalze bei Anwendung der Oxydationsflamme röthlich, Zinn entfärbt die Perle. Mit Soda auf Kohle kann das Nickel zu weissem magnetischem Metallpulver reducirt werden.

10) Wird ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul dem beim Kupfer beschriebenen elektrolytischen Versuche (§. 435) ausgesetzt, so wird Nickel wie Kupfer vollständig abgeschieden. (Vergl. Gibbs a. a. O.) Auch Nickel und Kobalt constatiren Mayençon und Bergeret elektrolytisch (§. 395. 3 und §. 476. 10). Der mit Chlor behandelte Platindrath wird zum Nachweise des Kobalts auf Papier abgerieben

und dann dieses erhitzt, bis die blaue Färbung eintritt. Beim Nickel könnte das Papier wohl am besten mit Kaliumsulfocarbonatlösung (8) befeuchtet werden.

B. Kobalt.

1) Alkalihydrate geben blauen Niederschlag, der bald grün, dann blaugrün wird und in Ammoniak löslich ist, dessen Fällung auch durch Ammoniak und Ammoniaksalze verhindert wird.

2) Ammoniakflüssigkeit erzeugt blauen, grün werdenden Niederschlag, im Ueberschusse zu bräunlicher, später dunkler, endlich an der Luft schön roth werdender Flüssigkeit löslich und aus letzterer Lösung durch Natronlauge nicht fällbar. Salmiak hindert die anfängliche Fällung durch Ammoniak.

3) Alkalicarbonate fällen pfirsichblüthrothes basisches Salz.

4) Kohlensaures Ammoniak verhält sich ebenso, löst aber im Ueberschusse zu röthlich violetter Flüssigkeit; Salmiak hindert die Fällung.

5) Cyankalium fällt bräunliches Cyanür (aus essigsaurer Lösung vollständig), welches sich im Uebermaasse des Fällungsmittels mit grüner Farbe löst. Aus der Lösung wird weder durch Säuren noch Alkalien ein Niederschlag abgeschieden; Nickel wurde präcipitirt. Auch beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder einer Lösung von Quecksilberoxyd in Cyanquecksilbersolution wird Nickel als Nickeloxydul abgeschieden. Der Niederschlag wird durch Glühen von anhängendem Quecksilbersalz befreit. Die Methode gestattet eine Trennung von Kobalt (welches unter diesen Umständen nicht präcipitirt wird), selbst für die quantitative Analyse kann sie empfohlen werden.

6) Gelbes Blutlaugensalz giebt hellgrünen, rothes Blutlaugensalz braunrothen Niederschlag. Setzt man zu einer Kobaltlösung Weinsäure oder Citronensäure, dann überschüssiges Ammoniak und endlich Ferridcyankalium, so nimmt dieselbe intensiv rothbraune Färbung an, welche nach Skey im Reagensglase noch bei Verdünnungen 1 : 60000 wahrgenommen wird.

7) Oxalsäure fällt rosarothes krystallinisches Oxalat, in Ammoniakflüssigkeit (bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammoniaksalzen), auch in kohlensaurem Ammoniak löslich. Aus den ammoniakalischen Lösungen scheidet es sich an der Luft nicht oder doch sehr schwer wieder ab (Unterschied von Nickel).

8) Phosphorsaures Natron liefert violettrothen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag.

9) Salpetrigsaures Kali im Ueberschusse scheidet bei Gegenwart von etwas freier Essig- oder Salpetersäure gelbes, krystallinisches, salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ab, welches in Salzlösungen und Weingeist schwer löslich ist. Wenn man diese Reaction zur Trennung von Kobalt und Nickel vorgeschlagen hat, so ist daran zu erinnern, dass nach Untersuchungen

von Erdmann[1]) auch Nickel unter solchen Umständen ähnlich gefällt wird, falls zugleich Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze zugegen sind.

10) Unterchlorigsaure Salze fällen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt sogleich schwarzes Kobaltoxydhydrat.

11) Glasflüsse, Borax- und Phosphorsalzperlen werden durch Kobaltsalze schön blau gefärbt. Zinn entfärbt die Perlen nicht.

§. **477.** Beim Nickel ist, wie aus dem Mitgetheilten ersichtlich, die Möglichkeit einer Verwechslung mit Kupfer vorhanden. Das besprochene Verhalten der salzsauren Lösungen beider gegen Schwefelwasserstoff gestattet sie zu unterscheiden (auch Kupfer und Kobalt).

Vom Zink könnte man das Nickel durch die in A. 10 angedeutete elektrolytische Methode trennen. Auch die Methode Wöhler's[2]) ist dazu brauchbar. Dieselbe beruht darauf, dass Schwefelzink aus der Lösung des Cyanzink-Cyankaliums durch einfach Schwefelkalium gefällt wird, Nickel aus der Lösung seines Kaliumdoppelcyanürs nicht. Man versetzt die fragliche Lösung mit reiner Kalilauge im Ueberschusse, fügt Blausäure hinzu, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, dann das Schwefelkalium, lässt in mässiger Wärme absetzen, filtrirt, zersetzt das Cyannickelkalium durch Kochen mit Königswasser oder chlorsaurem Kali und Salzsäure und fällt das Nickel mittelst Natronlauge.

Um Kobalt von Zink zu trennen, ist die Trennungsmethode von Fresenius und Haidlen zu empfehlen[3]). Man versetzt die Lösung mit Cyankalium im Ueberschusse, bis sich der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, kocht, indem man hie und da einen Zusatz von 1—2 Tropfen Salzsäure macht, jedoch so, dass die Flüssigkeit nicht sauer wird. Später mischt man Salzsäure hinzu, kocht, bis das Kobaltidcyanzink gelöst und die Blausäure ausgetrieben ist, versetzt dann mit überschüssiger Natronlauge, kocht, bis die Flüssigkeit klar geworden, und fällt zuletzt das Zink mit Schwefelwasserstoff. Aus der durch Salpetersäure fast neutralisirten Lösung fällt man (nach Entfernen des Schwefelwasserstoffs) mit möglichst neutraler Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul weisses Kobaltidcyanquecksilber, welches, abfiltrirt und bei Luftzutritt geglüht, Kobaltoxyduloxyd liefert.

Von der Trennung des Nickels und Kobalts ist schon oben die Rede gewesen (§. 476 A. 5).

Wenn eine Verwechselung von Nickel und Kobalt einerseits, und andererseits Eisen wegen der schwarzen Farbe der Sulfurete stattfinden könnte, so ist die Trennung von Eisensulfuret mittelst Essigsäure ebenso wie beim Zink möglich. Auch lässt sich das Eisen nach Zusatz von phosphorsaurem und essigsaurem Natron aus der Lösung als Oxyd fällen, wobei Nickel, Kobalt und Zink im Filtrate bleiben.

---

[1]) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 3, p. 161.
[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 89, p. 376.
[3]) Ibid. Bd. 43, p. 129.

§. **478.** Ueber die quantitative Bestimmung des Nickels und Kobalts vergl. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. Beide können aus ihren erwärmten Oxydullösungen bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen durch Natronlauge (oder Barytwasser, wenn Schwefelsäure abwesend) als Oxydul gefällt, abfiltrirt, geglüht und gewogen werden. 100 Theile der Niederschläge enthalten 78,62 Theile Metall. (Bekanntlich ist das Atomgewicht des Nickels und Kobalts gleich hoch.) Das hier gewonnene Oxydul kann als Corpus delicti abgegeben werden.

Eisen.

§. **479.** Vergiftungen mit Eisensalzen mögen recht oft versucht sein, da einzelne derselben, z. B. Eisenvitriol, vom Publicum für schädlicher gehalten werden, als sie sind. Fälle, in denen bei solchen absichtlichen Vergiftungen ein tödlicher Ausgang beobachtet worden, sind sehr selten[1]). In einzelnen Fällen hat man von zufälligen Vergiftungen durch Eisenpräparate, namentlich Tinte, gesprochen, doch ist bei der Mehrzahl dieser letzteren nach meiner Ansicht zu wenig Gewicht auf die Frage gelegt, ob es sich hier um eine reine Wirkung des gerbsauren Eisens handelte, oder ob nicht auch andere schädliche Gemengtheile der Flüssigkeit an der Wirkung participirt haben. Im Handel ist Tinte mit beträchtlichem Gehalt an Kupfervitriol nicht selten, ebenso findet sich, besonders in den sogenannten Alizarintinten, viel Oxalsäure, und hie und da setzen gewissenlose Fabrikanten, um dem Schimmeln ihrer Waare vorzubeugen, Quecksilbersublimat zu derselben.

§. **480.** Wo Vergiftungen mit Eisenverbindungen bisher angenommen wurden, haben die löslichen Präparate des Eisens, das schwefelsaure Eisenoxydul, das Eisenchlorür und Eisenchlorid dazu gedient. Kein einziger Fall ist bekannt, wo in Wasser unlösliche Eisenverbindungen, Eisenoxydhydrat, Schwefeleisen (die beide als Antidote gebraucht werden), oder metallisches Eisen wirklich Vergiftungen bewirkt haben. Es scheint, als ob die Aufnahme dieser letzteren in die Saftcirculation eine äusserst beschränkte sei, ja als ob selbst die meisten löslichen Verbindungen bald in unlösliche Formen übergeführt werden, so dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil derselben ins Blut aufgenommen werde. Allerdings darf die Aufnahme ins Blut auch wieder nicht unterschätzt werden. Wenn man beobachtet, dass der bei weitem grösste Theil des dem Körper zugeführten Eisens durch die Faeces aus diesem wieder fortgeführt wird, so ist damit noch nicht gesagt, dass das Eisen nicht vor-

---

[1]) Möglicherweise, dass bei einzelnen derselben auch noch die Wirkung keine reine war, da in dem dem Publicum besonders zugänglichen Eisenvitriol ein beträchtlicher Gehalt an schwefelsaurem Kupferoxyd, Zinkoxyd und Bleioxyd, auch an Arsenverbindungen vorkommt.

übergehend in die Saftcirculation gelangt und später wieder durch Galle und andere Secrete in den Darm abgeschieden ist[1]).

Eine Reaction der löslichen Eisensalze, sowohl der Oxydul- oder Oxydsalze auf die Albuminate ist unverkennbar, Mitscherlich u. A. haben dafür die nöthigen Beweise beigebracht. Mitscherlich, Bernard und Buchheim erkannten auch, dass im Duodenum die in dem Magen vorhanden gewesenen Oxydulsalze in Oxydsalze übergehen[2]). Im weiteren Verlaufe des Darmes wird das Eisen jedenfalls in Einfach-Schwefeleisen verwandelt und als solches excernirt. Es färbt die Faeces schwarzgrün. Vielleicht dass die nachtheilige Wirkung grosser Dosen löslicher Eisensalze dadurch herbeigeführt wird, dass durch sie auf einmal ein bedeutender Theil der Magenschleimhäute chemisch afficirt wird, insofern sie Eisenalbuminate bilden. Die pathologisch anatomischen Veränderungen nach Eisenvergiftungen sind bisher nicht genügend erforscht worden. Lösliche Eisenoxydsalze scheinen energischer zu wirken, als diejenigen des Oxyduls. Von denselben ist ausser dem in Technik und Medicin benutzten Eisenchloride namentlich das in den Färbereien und Kattundruckereien angewendete schwefelsaure und salpetersaure Salz beachtenswerth. Bei dem als Heilmittel benutzten Eisenjodür handelt es sich um eine combinirte Wirkung des Eisens und des gebundenen Jodes. Ueber die Doppelcyanüre des Eisens war beim Cyan die Rede (pag. 68).

§. **481.** Die Entscheidung der Frage, ob irgendwo eine Vergiftung mit Eisenpräparaten vorgekommen, wird chemisch und medicinisch schwer möglich sein, wenn nicht zugleich juristische Anhaltspunkte aufgetrieben werden können. Die Krankheits-Symptome einer Vergiftung mit Eisen sind wenig ausgesprochen. Der chemische Nachweis des Eisens könnte nur dann von Werth sein, wenn man früh genug zur Vermuthung einer solchen Vergiftung gelangt und Erbrochenes und Faeces zu derselben zur Disposition stellt. Da Eisen normaler Bestandtheil fast aller Theile des thierischen Körpers ist, da es fast in allen Nahrungsmitteln des Pflanzen- oder Thierreiches, die wir zu uns nehmen, vorkommt, so hat sich der Chemiker darauf zu beschränken, nachzuweisen, dass in dem ihm zur Untersuchung übergebenen Objecte Eisen in grösserer Menge vorliege, als dieses im normalen Zustande enthalten kann. Den Beweis zu liefern, dass das beobachtete Plus des Eisens nicht zufällig, nicht als Arzneimittel, als Antidot, wo man ursprünglich eine Vergiftung mit Arsen etc. erwartete, in den Körper gelangte, gehört nicht zu seiner Competenz.

Da selbst bei grosser Zufuhr von Eisen in den Körper durch den Harn nur sehr geringe Mengen desselben entleert werden, so ist bei ver-

---

1) Vergl. übrigens Jeannel's Mittheilungen im Journ. de Pharm. d'Anvers. Jahrg. 1869, p. 255.

2) Eine Erklärung dieses Umstandes siehe in Buchheim's Arzneimittellehre. Aufl. 2. — Leipzig, Voss. 1859, p. 216.

meintlicher Vergiftung mit Eisen von einer chemischen Untersuchung des Harnes wenig Erfolg zu erwarten. Da ferner, selbst wenn eine Vergiftung tödlichen Ausgang haben sollte, dieser nicht schnell eintreten wird, so ist auch, wenigstens in vielen Fällen, von einer chemischen Untersuchung des Darmtractus wenig zu hoffen. Selbst wenn sich in Leber und Galle etc. ein grösserer Gehalt als gewöhnlich finden sollte, so wird dieser doch nie so eclatant erhöht sein, dass er unzweifelhaft auf Vergiftung deuten könnte. Die Untersuchungsobjecte, die hier besonderen Ausschlag geben können, sind ausser Ueberresten genossener Speisen etc., wie schon oben angedeutet, Faeces und Erbrochenes. Sehr wichtig ist es, wenn der Chemiker durch blosses Extrahiren oder durch Dialyse von Speiseresten, Erbrochenem oder dem Inhalte des Magens mit Wasser noch beträchtliche Mengen des zur Vergiftung benutzten löslichen Eisensalzes ausziehen kann.

Ueber den normalen Eisengehalt einzelner Theile des thierischen Körpers ist nachzulesen in Gorup-Besanez, Lehrbuch der physiolog. Chemie. Braunschweig.

§. **482.** Wenn aus dem Voraufgehenden hervorgeht, wie selten der Gerichtschemiker auf eine Vergiftung mit Eisen stossen wird, so ist doch andererseits hier noch einmal daran zu erinnern, wie ihm fast überall bei seinen Versuchen dieses Metall begegnen wird und wie dasselbe hie und da Unbequemlichkeiten bereiten oder zu Irrthümern veranlassen kann. Schon beim Arsen haben wir solche Unbequemlichkeiten vorgeführt, beim Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt haben wir auf Maassregeln aufmerksam gemacht, um einer Verwechslung resp. einem Verdecktwerden der, jenen Elementen zukommenden Reactionen vorzubeugen.

§. **483.** Auch beim Eisen gelingt die T r e n n u n g v o n o r g a n i s c h e n S t o f f e n leicht durch Behandlung mit chlorsaurem Kali, bei der die meisten Eisenpräparate und sicher mehr als alle, auf die wir Rücksicht zu nehmen haben, in Lösung gelangen. Indessen kann auch ohne Furcht die Methode der Verpuffung benutzt werden, und selbst die Verbrennung der organischen Gemenge wird in den meisten Fällen gute Resultate geben. Nur wo viel Ammoniaksalze und viel Chloride anwesend wären, könnte Eisen sich beim Einäschern verflüchtigen. Im Ganzen ist gerade das Aufsuchen des Eisens in der Asche für die Untersuchung der meisten Stoffe empfehlenswerth.

Haben wir mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder durch Verpuffen mit chlorsauren und salpetersauren Salzen die organischen Stoffe zerstört, so werden wir im Rückstande das Eisen als Oxyd oder Oxydsalz zu suchen haben, auch wenn man ein solches Gemenge v o l l s t ä n d i g eingeäschert hat, wird sich der grösste Theil oder alles Eisen im Rückstande als Oxyd finden. In letzterem Falle löst man durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure. Auch diese Lösung dunstet beim Eindampfen kein Chlorid ab. Hat man verpufft, so ist der Ueberschuss

der Chlorsäure, Salpetersäure und salpetrigen Säure vor der weiteren Untersuchung fortzuschaffen.

§. **484.** Behandelt man eine saure Lösung des Eisenoxydes mit Schwefelwasserstoff, so wird kein Schwefeleisen gefällt, gleichgültig, ob unorganische oder organische Säuren die saure Reaction verursachen. Dagegen aber wird das Oxydsalz zu Oxydulsalz reducirt und dabei der Schwefel des Schwefelwasserstoffs abgeschieden. Dass man in manchen Fällen Ursache hat, einen solchen Process zu hindern, habe ich schon beim Arsen (§. 356) hervorgehoben. Ebendort habe ich auch bereits ein Mittel genannt, welches hiezu anwendbar. Da auch aus selbst schwach essigsaurer Lösung Eisen nicht durch Schwefelwasserstoff präcipitirt wird, so ist darin ein Mittel zu suchen, Verwechslungen mit Thallium, Kobalt und Nickel und Beimengungen zum Schwefelzink vorzubeugen.

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Schwefelwasserstoff (und aus der neutralen Schwefelammonium) alles Eisen als grünschwarzes Sulfür. Der Niederschlag oxydirt sich an der Luft sehr leicht, muss deshalb sehr schnell und möglichst unter Luftabschluss abfiltrirt und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen werden, vortheilhaft anfangs mit etwas Schwefelammonium haltendem, später mit reinem Wasser.

§. **485.** Das Eisensulfür ist in Schwefelammonium, in Aetzammoniak und Kalilauge unlöslich, leicht löslich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in verdünnten Mineralsäuren, auch in mässig concentrirter Essigsäure. In der Regel nimmt man Salz- oder Schwefelsäure. Die frisch bereitete (luftfreie und doch nicht oxydirte) Lösung enthält farbloses Eisenoxydulsalz und zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

1) Alkalien und kohlensaure Alkalien fällen weisse Niederschläge von Eisenoxydulhydrat oder basisch kohlensaurem Eisenoxydul; dieselben nehmen ausserordentlich schnell Sauerstoff auf und färben sich durch entstehendes Eisenoxyduloxyd grün, später, nachdem sie zu Oxydhydrat geworden sind, braun. Ammoniak fällt nicht vollständig, bei Gegenwart grosser Mengen von Chlorammonium anfangs gar nicht. Kohlensaurer Baryt fällt nicht, auch nicht bei Gegenwart von essigsaurem Kali.

2) Gelbes Blutlaugensalz fällt aus sauren Lösungen anfangs weissen, schnell blau werdenden Niederschlag; phosphorsaures Natron aus neutraler Lösung weissen, bald graublau werdenden Niederschlag.

3) Rothes Blutlaugensalz fällt aus sauren Lösungen sogleich tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blau.

4) Gerbsäure färbt, nachdem partielle Oxydation stattgefunden, blau bis blauschwarz.

5) Goldchlorid wird schon in der Kälte zu metallischem Golde reducirt. Aus salpetersaurem Silberoxyd wird ebenfalls Metall abgeschieden. Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird durch Lösungen von Eisenoxydulsalzen reducirt und entfärbt (mit Schwefelsäure anzusäuern).

Die Eisenoxydulsalze sind farblos oder (wenn auch nur kleine Mengen von Oxydsalz beigemengt sind) grünlich, vorausgesetzt, dass die Säure

nicht eine andere Färbung bedingt. Durch Kochen ihrer Lösungen mit freier Salzsäure und chlorsaurem Kali, ebenso mit Salpetersalzsäure und durch Einleiten von Chlor gehen sie in Eisenoxydsalze über. Die Färbung der Eisenoxydsalze und ihrer Lösungen ist meistens gelb, einige Salze sind im trockenen Zustande farblos, geben aber gelbe Lösungen. Wenige geben farblose Lösung (Nitrat); das essigsaure und meconsaure Salz, das Rhodanid und einige andere Verbindungen zeigen in ihren Lösungen tiefblutrothe Färbung. Bei einigen Salzen kann man gelbe und blutrothe Lösungen herstellen, je nachdem man verschieden hohe Temperaturen einwirken lässt.

Eine Eisenoxydlösung wird sich gegen Reagentien folgendermaassen verhalten:

1) Alkalien, Ammoniak, kohlensaure Alkalien, kohlensaures Ammoniak, kohlensaurer Kalk und Baryt fällen braunes Eisenoxydhydrat; letzteres geschieht auch beim Erhitzen einer verdünnten Lösung, in welcher freie Essigsäure vorhanden ist (so viel essigsaures Kali zugesetzt, dass alle Mineralsäuren gesättigt werden und nur freie Essigsäure vorhanden bleibt). Chlorammonium verhindert die Fällungen nicht. Weinsäure, auch Eiweiss verhindern die Fällung durch Alkalien, Ammoniak und kohlensaure Alkalien.

2) Die Wirkung des Schwefelwasserstoffs ist bereits besprochen. Schwefelammonium fällt auch hier Eisensulfür und zugleich freien Schwefel.

3) Gelbes Blutlaugensalz liefert dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau), freie Oxalsäure, auch weinsaures Ammoniak lösen denselben.

4) Rothes Blutlaugensalz[1]) färbt die Lösung braun, giebt aber anfangs keinen Niederschlag.

5) Rhodankalium färbt bei Gegenwart freier Salzsäure die Lösung blutroth; auf Zusatz von Kali entfärbt sich die Flüssigkeit, sobald alkalische Reaction eingetreten. Salzsäure stellt die rothe Färbung wieder her. Oxalsäure verhindert die Reaction des Rhodankaliums. Beim Schütteln mit Aether geht die rothbraune Substanz in diesen über, man kann so noch sehr kleine Mengen, die in grösserer Masse von Flüssigkeit verschwinden würden, sichtbar machen.

6) Lösungen mit etwas freier Salzsäure werden auf Zusatz von essigsaurem Kali oder Ammoniak ebenfalls, aber minder intensiv, rothbraun. Beim Kochen scheiden diese essigsauren Lösungen, namentlich wenn sie verdünnt sind, Eisenoxydhydrat ab. Auch die Lösungen des meconsauren Eisenoxydes sind, wie schon früher erwähnt, blutroth. Salicylsäure färbt violett.

7) Gerbsäure ertheilt neutralen oder schwach sauren Lösungen die bekannte Tintenfärbung, die auf Zusatz von Säure schwindet.

---

1) Die Lösung muss frisch bereitet sein. Längere Zeit aufbewahrte giebt meist grünblauen Niederschlag.

8) Bernsteinsaures Natron fällt aus neutralen Lösungen braunrothen Niederschlag; benzoesaures Natron meist hellbraunen Niederschlag.

Die Eisensalze färben Borax- und Phosphorsalzperlen in der Reductionsflamme bouteillengrün, in der Oxydationsflamme gelb bis gelbroth. Letztere Färbung schwindet beim Erkalten ganz oder theilweise.

Reducirende Stoffe, z. B. Zink in schwach angesäuerter Lösung, ferner schweflige Säure (vergl. oben) reduciren zu Oxydulsalzen.

§. **486.** Das metallische Eisen ist durch die graue Farbe und den geringen Metallglanz, die es für gewöhnlich zeigt, ausgezeichnet. In der Medicin wird es häufig in Form feinen Pulvers (Pulvis ferri, Limatura Martis), ausserdem auch in Form des „Ferrum hydrogenio reductum" angewendet. Letzteres ist ein sammetschwarzes, sehr feines Pulver ohne Metallglanz. Beide werden vom Magneten angezogen. An der Luft erhitzt, verbrennen sie zu Oxyduloxyd. In verdünnten Säuren, auch organischen, lösen sie sich leicht und selbst von kohlensaurem Wasser wird Eisen aufgenommen. Aetzammoniakflüssigkeit afficirt schnell, indem wahrscheinlich zunächst eine lösliche Oxydulverbindung entsteht, die aber später durch Aufnahme von Sauerstoff zu Oxydhydrat wird und als solches unlöslich ausfällt.

Eisenoxydul ist sehr unbeständig. Das „Ferrum oxydulatum nigrum" der ältern Pharmacopöen ist im Wesentlichen Eisenoxyduloxyd.

Von Salzen des Eisenoxyduls, die in der Medicin angewendet werden, nenne ich das basisch kohlensaure Salz (besonders als Ferrum carbonicum saccharatum oder als Bestandtheil der Vallet'schen Pillen angewendet); dasselbe ist, so wie es benutzt wird, mehr oder minder oxydhaltig.

Das schwefelsaure Eisenoxydul (Eisen- oder grüner Vitriol, Ferrum sulfuricum) krystallisirt in grünlichen monoklinischen Krystallen mit 7 Atomen Krystallwasser. Es ist in Wasser leicht löslich (etwa $1^1/_2$ Theilen kaltem Wasser), verwittert an der Luft, oxydirt sich, namentlich in wässriger Lösung, schnell und giebt beim Erhitzen Wasser, später schweflige Säure und Schwefelsäure ab, indem schliesslich Eisenoxyd (Caput mortuum) zurückbleibt.

Eisenchlorür (Ferrum chloratum oder muriaticum oxydulatum) ist farblos, sehr leicht löslich und sehr geneigt, durch Oxydation grün und später braun zu werden. Namentlich in wässriger Lösung ist es sehr wenig haltbar. Es wird als Bestandtheil des „Spiritus sulfurico aethereus martiatus" (Tinct. tonico-nervina Bestuscheffi) angewendet, auch in Form der Tinctura ferri chlorati (mit Weingeist und Mel despumatum).

Das Eisenoxyd ist rothbraun, es wurde früher mitunter als Heilmittel benutzt, ist aber, da es in verdünnter Säure völlig unlöslich ist, als unwirksam verlassen worden. Das braune Oxydhydrat (Ferrum oxydatum hydricum, früher fälschlich Ferrum carbonicum genannt) ist braun, amorph und dann leicht löslich in verdünnten Säuren, oder krystallinisch und dann schwerer löslich. Mit kohlensaurem Natron schmilzt es zu einer olivengrünen Masse zusammen, aus der es durch Wasser abgeschieden wird. Sein neutrales schwefelsaures Salz (als Ingrediens des Fuchs'schen Antidotes in den Apotheken vorräthig) ist in Wasser löslich. Sein Phosphat und Pyrophosphat sind in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich. Ich will hier noch auf einige medicinisch ausgenutzte Salze und Doppelsalze des Eisenoxydes hinweisen, in denen Weinsäure oder Citronensäure vorkommen (Ferro-kali tartaricum, Tartarus ferratus. — Ferrum citricum ammoniatum etc.). In diesen werden die Reactionen des Metalles durch die vorhandene Säure beeinträchtigt. Soll dasselbe darin dargethan werden, so muss man zuvor durch Verbrennen die organische Substanz zerstören. Die Neigung des essigsauren Eisenoxydes (als Liquor ferri acetici und Tinctura martis Klaprothi angewendet), beim Erwärmen seiner Lösung

zu zerfallen, ist schon früher angegeben worden. Ein auffälliges Verhalten zeigen die jetzt als Medicament gebräuchlichen colloidalen Formen des Eisenoxydes und des Eisenoxydsaccharat. Die Reactionen des gewöhnlichen Eisenoxydes treten bei ihnen nicht oder langsam ein. Erst wenn man die Solution mit Salzsäure erhitzt hat, hört diese Eigenthümlichkeit auf.

Das Eisenchlorid bildet als „Ferrum sesquichloratum sublimatum“ metallglänzende Krystallblättchen; wasserhaltig ist es gelb bis gelbbraun, strahlig krystallinisch. Es löst sich in Wasser sehr leicht (wenn nicht schwer lösliches Oxychlorid beigemengt ist), (Liquor ferri sesquichlorati, Oleum Martis); auch in Weingeist ist es auflöslich (Tinctura ferri sesquichlorati), die Lösungen sind braun, verdünnt gelb. Mit dem Chlorammonium giebt es krystallinische Doppelsalze (Ferroammonium sesquichloratum) von gelber Farbe.

Die Cyanverbindungen des Eisens und das Jodeisen haben wir bereits auf p. 68, 69 u. 99 behandelt.

§. 487. Die quantitative Bestimmung des Eisens geschieht meistens in Form von Eisenoxyd. Man sucht sich für dieselbe eine Lösung zu verschaffen, in der keine durch Ammoniak fällbaren Metalle sind und bei der man durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure sich Sicherheit dafür verschafft, dass alles Eisen als Oxyd vorhanden ist. Wird eine solche nicht zu concentrirte Lösung mit grösseren Mengen von Chlorammonium, dann kochend mit Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, so dass dieses im geringen Ueberschusse vorhanden, so wird Eisenoxydhydrat gefällt. Man sucht letzteres schnell durch Filtration abzuscheiden, spült wieder vom Filter in ein Becherglas, wäscht es mit warmem Wasser durch Decantiren aus, und sammelt dann endlich den möglichst reinen Niederschlag auf einem Filter. Das Filter wird später verbrannt, seine Asche mit dem Eisenoxydhydrate geglüht, der Rückstand — wasserfreies Eisenoxyd — gewogen. Bei Einhaltung obigen Verfahrens würden Kupferoxyd (vergl. übrigens Artikel Kupfer §. 445), Zinkoxyd, Nickel-, Kobalt- und Manganoxydul nicht mitgefällt werden; dieselben können im Filtrate aufgesucht und bestimmt werden. Thonerde und Phosphorsäure, von denen namentlich die letztere wohl selten bei hierher gehörigen Versuchen völlig fehlt, würden mit in den Niederschlag übergehen. Um das Eisenoxyd von ihnen zu befreien, kann man den geglühten Niederschlag fein pulvern, mit dem sechsfachen seines Gewichtes reinen kohlensauren Natrons mengen, die Mischung im Platintiegel über der Gebläselampe erhitzen, bis man eine gleichmässig geflossene Schmelze erlangt hat und diese wenn sie erkaltet mit Wasser auskochen. In letzterem lösen sich die Phosphorsäure und Thonerde, beide an Natron gebunden, Eisenoxyd bleibt ungelöst. Man kocht dasselbe mit neuen Mengen Wasser bis an dieses nichts mehr abgegeben wird, filtrirt, verbrennt das Filter und glüht den Niederschlag, der nur reines Eisenoxyd darstellt. 100 Theile Eisenoxyd entsprechen 70 Theilen Eisen. Eine Probe des Eisenoxydes kann neben dem durch Blutlaugensalz präcipitirten Berlinerblau als Corpus delicti eingereicht werden.

Auch durch Titriren lässt sich das Eisen sehr genau bestimmen. Man führt in der Regel den Versuch so aus, dass man in schwefelsaurer

Lösung das Eisenoxyd durch Zink zu Oxydul reducirt und die Menge des letzteren berechnet aus dem Quantum titrirter Lösung von übermangansaurem Kali', welche nothwendig, um das Oxydul wiederum zu Oxyd umzuwandeln. Ueber die Bereitung der nöthigen Titrirflüssigkeit und die Einzelheiten der Ausführung letzteren Versuches ist einzusehen Mohr's Titrirmethode und Fresenius Anleitung zur quant. Analyse.

Mangan.

§. **488.** Vom Mangan scheint, wenigstens was die Wirkung der Verbindungen seiner niederen Oxydationsstufen anbetrifft, sich dasselbe wie von Eisen sagen zu lassen. Vergiftungen mit Manganoxydul und Manganoxydsalzen an Menschen dürften bisher kaum zur Beobachtung gekommen sein. Ebenso ist mir kein Fall bekannt, wo bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung Uebermangansäure gefunden worden, trotzdem die mannigfach technische und medicinische Anwendung, welche einzelne Salze derselben neuerdings erfahren haben, wohl zu Missgriffen Veranlassung bieten könnte. Voraussichtlich dürfen grössere Mengen der Uebermangansäure und ihrer Salze, in den Magen gebracht, üble Folgen verursachen. Die Neigung dieser Säure, sich zu reduciren und andere Stoffe auf Kosten des frei gewordenen Sauerstoffs zu oxydiren, ist eine sehr grosse.

§. **489.** Auch das Mangan kann als constanter Bestandtheil des thierischen Körpers bezeichnet werden (vergl. hierüber Gorup-Besanez, Lehrbuch der physiol. Chem.). Ebenso sind Spuren von Mangan in vielen Pflanzen beobachtet. Es kann die Behauptung ausgesprochen werden, dass in fast allen thierischen und pflanzlichen Organen, in denen Mangan nachgewiesen worden, die Menge desselben viel geringer als die des Eisens gefunden wurde.

§. **490.** Für die Abscheidung des Mangans kann dasselbe gelten, was wir für das Eisen vorgeführt haben. Die Trennung von den Metallen der Arsen-, Kupfer- und Zinkgruppe gelingt wie bei diesem. Bei der Präcipitation von Schwefeleisen aus alkalischer Flüssigkeit würde auch das Schwefelmangan mitfallen; dasselbe ist noch mehr als Schwefeleisen zur Oxydation geneigt. Die Trennung beider, des Eisens und Mangans, kann nach dem bereits bei Besprechung der quantitativen Bestimmung des Eisens mitgetheilten Principe vorgenommen werden. Man löst den Schwefelwasserstoffniederschlag oder sonstige beide Stoffe enthaltende Massen in Salzsäure, oxydirt das Eisen mit chlorsaurem Kali, fällt Eisenoxydhydrat aus der kochenden salmiakreichen Lösung mittelst geringen Ueberschusses von Ammoniak und bestimmt das Mangan im Filtrate. Will man Schwefelwasserstoff dazu benutzen, so hat man einen fleischfarbigen Niederschlag von Schwefelmangan zu erwarten. Eine Probe dieses Niederschlages kann als Corpus delicti vorgelegt werden.

Zieht man es vor, die organischen Stoffe durch Einäschern fortzu-

schaffen, so kann man in der Asche auch dadurch das Mangan nachweisen, dass man ein kleines Quantum derselben mit etwas Soda und Salpeter im Silbertiegel zusammenschmilzt[1]). Die erkaltete Schmelze muss, wenn nur sehr geringe Mengen von Mangan vorhanden waren, von mangansaurem Salz grün gefärbt sein. Ist die Färbung in Folge grösseren Gehaltes an Mangan intensiv grün, so darf man hoffen, nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Zusetzen von etwas Salpetersäure die Flüssigkeit violettrothe Farbe annehmen zu sehen (Uebermangansäure). Kocht man einen Theil der Asche mit Salpetersäure und setzt dann Bleisuperoxyd hinzu, so wird, wenn durch Kochen das aus den Chloriden frei gewordene Chlor ausgetrieben worden, ein Ueberschuss des Bleisuperoxydes Uebermangansäure bilden, welche an der schön rothvioletten Farbe, die sie der überstehenden Flüssigkeit ertheilt, leicht erkennbar werden kann. Auch die aus Schwefelmangan mit Salpeter- oder Schwefelsäure dargestellte Lösung giebt beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure und Bleisuperoxyd[2]) obige Reaction.

§. **491.** Von sonstigen wichtigen Reactionen der Mangan(oxydul)-lösungen will ich noch folgende hervorheben:

1) Alkalien fällen weisses Oxydulhydrat, an der Luft schnell braun werdend (in Folge von Oxydation). Ammoniak fällt unvollständig und bei Gegenwart von viel Chlorammonium anfangs gar nicht.

2) Kohlensaure Alkalien fällen weisses basisch kohlensaures Manganoxydul. Kohlensaurer Baryt fällt nicht.

3) Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen Niederschlag.

4) Rothes Blutlaugensalz braunen Niederschlag.

5) Unterchlorige Salze und Chlor geben bei Gegenwart von Alkalien fast schwarz gefärbtes Mangansuperoxyd.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Mangan amethystfarben.

Die Salze des Manganoxyduls sind farblos oder blassröthlich, falls nicht die Säure eine andere Färbung bedingt. Man hat in der Medicin hie und da das schwefelsaure Salz und das Chlorür benutzt.

§. **492.** Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Salzbasis und seine Salze werden leicht reducirt. Es wird durch Kali aus seinen Lösungen braun gefällt. Die Lösungen der Salze sind meist deutlich roth gefärbt. Keine einzige Verbindung dieses Oxydes hat vorläufig für uns Bedeutung.

Das Mangansuperoxyd ist schwarz, es löst sich nicht in Wasser; in verdünnter warmer Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Chlor, in concentrirter warmer Schwefelsäure unter Abscheidung von Sauerstoff.

---

[1]) Glas- und Porzellangeräthe sind zu vermeiden, da diese selbst meist Mangan enthalten.

[2]) In Ermangelung von Bleisuperoxyd thun Mennige dieselben Dienste, man beachte aber, dass die Flüssigkeit, nachdem sich die überschüssig zugesetzte Bleiverbindung sedimentirt hat, in obiger Weise gefärbt sein muss.

Es ist mehr wie fraglich, ob die Vergiftung in Glasgow, von welcher bei Christison (a. a. O.) die Rede ist, wirklich durch diesen Stoff veranlasst worden. A priori ist zu erwarten, dass diese schwer lösliche Verbindung im Körper keinerlei Veränderung erfahre und keinerlei Störungen veranlasse.

Die Uebermangansäure und ihre Salze sind durch die höchst intensive violettrothe Färbung ihrer Lösungen und durch den Umstand ausgezeichnet, dass sie bei Gegenwart freier Säuren durch reducirende Agentien sehr leicht entfärbt (weil zu Oxydulsalz umgewandelt) werden. Durch organische Substanzen werden sie bei Abwesenheit von Mineralsäure oft zunächst grün, weil sie vorübergehend zu mangansaurem Salz werden. Später tritt oft brauner Niederschlag von Hyperoxyd ein.

Bei einer Vergiftung mit Uebermangansäure würde man wohl kaum hoffen dürfen, auch nur Spuren von dieser Säure unverändert aufzufinden. Es muss daher genügen, einen bedeutenden Mangangehalt chemisch nachgewiesen zu haben und es muss dieses Factum mit den Vergiftungssymptomen und dem Ergebniss der Section zusammengefasst werden. Bei der letzteren darf man erwarten, den Theil der Gewebe, welcher mit Hypermanganat in Berührung kam, braun gefärbt zu finden. Die Färbung erklärt sich aus dem Vorhandensein von Hyperoxyd, welches durch Reduction entstanden. — Die wichtigste Verbindung der Uebermangansäure ist das Kalisalz.

§. **493.** Ueber die quantitative Bestimmung des Mangans ist einzusehen Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse.

Sehr bequem kann man bei Abwesenheit von Kobalt, Nickel und Zink die Bestimmung des Mangans in dem Filtrate vornehmen, aus welchem man bei Gegenwart überschüssigen Salmiaks das Eisenoxyd mittelst Ammoniak präcipitirte. Dieses Filtrat giebt auf Zusatz von Schwefelammonium den schon besprochenen Niederschlag von Schwefelmangan (Magnesia bleibt in Lösung). Die Vorsichtsmaassregeln, unter denen derselbe gesammelt werden muss, sind bereits früher angedeutet. Wird der Niederschlag, nachdem er genügend ausgewaschen worden, in Schwefelsäure gelöst und diese Lösung unter den beim Kadmium angegebenen Cautelen mit kohlensaurem Natron gefällt, das kohlensaure Manganoxydul gut ausgewaschen und stark geglüht, so hinterbleibt Manganoxyduloxyd. 100 Theile desselben enthalten 72,05 Theile Mangan.

Chrom.

§. **494.** Von Verbindungen dieses Elements sind hier nur die Säuren und deren Salze beachtenswerth, doch auch mit diesen sind Vergiftungen bisher nicht oft beobachtet worden[1]). In der Technik werden

---

[1]) Eine solche Vergiftung, die vor etwa 12 Jahren in Charkow vorkam, ist in der Pharm. Zeitschrift für Russland, Jahrg. 1, p. 156, beschrieben. — Vergl.

vorläufig vorzugsweise das neutrale und zweifach chromsaure Kali, der chromsaure Kalk und Baryt, das neutrale und basische chromsaure Bleioxyd (siehe Blei) und eine ammoniakalische Lösung von chromsaurem Kupferoxyd angewendet.

§. **495.** Ueber die Wirkung, die Art der Resorption der Chromsäure und ihrer Salze ist wenig bekannt. Im Ganzen steht bei der grossen Neigung der Chromsäure, sich zu desoxydiren, wie bei der Uebermangansäure eine bedeutende Oxydationswirkung zu erwarten, die sich denn auch durch die Entzündungserscheinungen, die im Verlaufe des Darmkanales auftreten, beweisen lässt. Das saure Kalisalz wirkt minder energisch als die freie Säure. Im Baryt- und Bleisalze combinirt sich die Wirkung der Säure mit derjenigen der Basis. Das weniger heftig wirkende neutrale chromsaure Kali ist als Brechmittel angewendet. Chromsäure hat man hie und da als Aetz- und Desinfectionsmittel benutzt.

Bei einer versuchten Vergiftung mit chromsauren Verbindungen wird meistens die rothe oder gelbe Farbe derselben das Gelingen des Verbrechens hindern. Dieselbe wird auch als Anhaltspunkt für die chemische Untersuchung dienen können, wenn Objecte, denen sie in obiger Absicht beigemengt sind, oder Erbrochenes, in denen sie anwesend, vorgelegt werden. Haben solche Verbindungen bei längerem Aufbewahren der verdächtigen Substanz bereits eine Zersetzung erfahren, so dürfte sich diese durch die grüne Farbe der entstandenen Chromoxydcombinationen zu erkennen geben. Ob es immer gelingen wird, bei wirklicher Vergiftung in Magen und Darm noch Chromsäure als solche aufzufinden, ist zweifelhaft, jedenfalls wird man das Reductionsprodukt derselben, Chromoxyd, beobachten. Jaillard hat eine partielle Abscheidung der Chromsäure durch den Harn gesehen. Im normalen Zustande des Thierkörpers findet sich in ihm keine Chromverbindung.

§. **496.** Die Verbindungen des Chroms, um die es sich hier nur handeln kann, werden bei Behandlung des zu untersuchenden Objectes mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in Chromchlorid, d. h. die dem Oxyde entsprechende Chlorverbindung umgewandelt. Letztere ertheilt unter den hiebei obwaltenden Umständen der Flüssigkeit eine grüne Farbe. Verbindungen, wie das in der Malerei (namentlich Glas- und Porzellanmalerei) angewendete geglühte Chromoxyd, welches ganz unwirksam ist, werden durch Salzsäure etc. nicht gelöst. Gerade um sie von Anfang an auszuscheiden, ist es räthlich, die eben bezeichnete Zerstörungsmethode anzuwenden. Beim Verpuffen mit salpetersauren Alkalien würden jenes Chromoxyd in lösliches, gelbes chromsaures Salz und beim Einäschern fraglicher Objecte die chromsauren Verbindungen und meist auch die Salze des Chromoxydes in unlösliches Chromoxyd übergehen.

übrigens auch Husemann's Toxicologie, in der von acht anderen Fällen die Rede ist. Vergiftung mit Chromsäurelösung v. Wardner im Med. and surg. Report. T. 20, p. 362.

§. **497.** Die Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit giebt, so lange sie freie Mineralsäuren oder auch nur freie Essigsäure enthält, mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag. Hiedurch ist einer Verwechslung mit den Gruppen des Arsens, Kupfers und Zinks vorgebeugt. Aus alkalischer Lösung fällt Schwefelammonium graublaues Oxydhydrat. Letzteres ist in kalter Kali- und Natronlauge zu grüner Flüssigkeit (auch in Aetzammoniakflüssigkeit wenigstens partiell zu röthlicher Flüssigkeit) löslich (Unterschied von Eisen und Mangan etc.). Solche Lösungen scheiden beim Erhitzen mehr oder minder vollständig das Chromoxydhydrat wieder ab. Wird der durch Schwefelammonium hervorgerufene Niederschlag in Schwefel- und Salzsäure gelöst, so erhält man grüne Lösungen, welche nach längerem Aufbewahren (Wochen, Monate) oft bläulichroth werden, indem die grüne amorphe Modification des Salzes in die rothe krystallinische übergeht. Besonders schnell erfolgt der Uebergang in die rothe Modification bei der Lösung des salpetersauren Chromoxydes.

§. **498.** Die Lösungen des Chromoxydes geben:

1) Mit Alkalien und kohlensauren Alkalien graugrüne Niederschläge von Oxydhydrat resp. basischem kohlensaurem Salz, im Ueberschusse derselben löslich, aus der Lösung durch Kochen fällbar. Weinsäure verhindert obige Fällung. Ammoniak fällt ebenfalls und löst theilweise auf, letztere Lösung scheidet aber beim Erhitzen das Chromoxydhydrat wieder ab. Kohlensaurer Baryt fällt das Chromoxydhydrat vollständig.

2) Bleisuperoxyd, mit der alkalischen Lösung des Chromoxydes digerirt, färbt gelb, die klar abgegossene Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert lässt gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd fallen (Trennung von Eisen etc.). Der Rückstand von Chromoxydlösungen nach dem Verdunsten des Wassers mit chlorsaurem Kali oder Salpeter erhitzt, giebt ebenfalls gelbes chromsaures Salz.

Vor dem Löthrohre in der Borax- oder Phosphorsalzperle erhitzt, färben Chromoxydverbindungen diese schön dunkelgrün.

Gelingt es, aus irgend einem Objecte der Untersuchung durch Digestion mit Wasser, verdünnten Alkalilaugen (auch chromsaures Blei ist, wie oben bemerkt, in diesen löslich) Chromsäure oder ihre Salze auszuziehen, so können diese folgendermaassen erkannt werden:

1) Mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, werden sie reducirt zu grünem schwefelsaurem Chromoxyd; auch schweflige Säure und viele andere reducirende Stoffe wirken in ähnlicher Weise ein. Salzsäure reducirt, indem Chlor entweicht. Mischt man den erst bezeichneten Auszug mit Schwefelwasserstoffwasser, so wird Schwefel abgeschieden und die gelbe Lösung wird dabei grün. Schwefelammonium fällt grünblaues Oxydhydrat und scheidet Schwefel ab.

2) Chromsäure und die löslichen Salze derselben werden in neutraler oder schwach saurer Lösung durch essigsaures Bleioxyd gelb gefällt. Der Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd ist in Kali löslich. Hat man durch Digestion mit Kalilauge ursprünglich chromsaures Bleioxyd in

Lösung gebracht, so wird es aus dieser Lösung durch Neutralisiren derselben mit Essigsäure wieder abgeschieden. Aus neutralen Lösungen fällt auch Chlorbaryum hellgelben chromsauren Baryt, salpetersaures Silberoxyd rothbraunes chromsaures Silberoxyd, das in Salpetersäure und auch in Ammoniakflüssigkeit löslich ist. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt dunkelrothen, salpetersaures Quecksilberoxyd heller rothen Niederschlag, beide in Salpetersäure löslich.

3) Wasserstoffsuperoxyd färbt vorübergehend blau, die blaue Substanz kann durch Schütteln mit Aether in diesen übergeführt werden. Die Reaction gelingt auch, wenn man die Chromsäurelösung mit ätherischer Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt.

§. **499.** Die Chromsäure krystallisirt in schön rothen Nadeln, welche hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich sind. Concentrirte Lösungen sind rothbraun, verdünnte gelb. So wie die gelöste Chromsäure von sehr vielen Stoffen zu grünem Oxyd reducirt wird, so erfolgt auch durch Erhitzen bis gegen 250° solche Reduction. Ihre Salze sind gelb, roth oder orange, häufig die neutralen Salze gelb, die sauren orange gefärbt.

Das neutrale Kalisalz (Kali chromicum flavum) krystallisirt rhombisch, isomorph dem schwefelsaurem Kali. Es ist citronengelb, wird beim Erhitzen roth, beim Erkalten wieder gelb. In etwa 2 Theilen kaltem Wasser, leichter in heissem, ist es löslich. Auf Zusatz von Säuren wird seine gelbe Lösung orange. Das zweifach saure Kalisalz (Kali bichromicum) krystallisirt in wasserfreien, orangefarbenen, triklinischen Tafeln, es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (in 9—10 Theilen kaltem Wasser). Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Basen gelb (neutrales Salz). Bei erhöhter Temperatur schmilzt es anfangs ohne Zersetzung. Bei höherer Temperatur entlässt es Sauerstoff, indem ein Gemenge von Oxyd und neutralem Salz hinterbleibt.

Neutrales chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) ist schön gelb gefärbt, in Wasser unlöslich, beim Kochen mit Kalilauge, wie gesagt, löslich. Beim Erhitzen für sich schmilzt es und erstarrt beim Erkalten als braune, strahlig krystallinische Masse. Mit Alkohol und Salzsäure gekocht, entsteht grüne Lösung von Chromchlorid und weisser krystallinischer Niederschlag von Chlorblei.

Das im Handel vorhandene Salz enthält oft schwefelsaures Bleioxyd.

Ein basisches Salz von rother Farbe wird als Chromroth, ein anderes, orange gefärbtes unter dem Namen Chromorange als Malerfarbe benutzt. Beide sind in Wasser unlöslich, in Kalilauge löslich. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich krystallinisch. Ihre Reaction gegen Alkohol und Salzsäure entspricht der des Chromgelbs. Chromgelb mit Berlinerblau gemengt wird mitunter als Chromgrün oder grünes Ultramarin verkauft.

Will man eine Butter darauf prüfen, ob sie etwa mit Chromgelb gefärbt worden, so hat man sich zu erinnern, dass bei Behandlung mit Aether die letztbezeichnete Farbe ungelöst bleibt.

Als Corpus delicti wäre wo möglich eine Probe des Bleiniederschlages der Chromsäure und ein Theil des Chromoxydes einzureichen.

§. **500.** Ueber die quantitative Bestimmung des Chroms vergl. Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse, 5te Aufl., p. 208.

Dieselbe kann geschehen, indem man Chromoxydhydrat durch Ammoniak aus seinen nicht zu concentrirten und auf 100° C. erhitzten Lösungen fällt. Die Flüssigkeit wird so lange auf der angegebenen Temperatur erhalten, bis sie farblos geworden. Der Niederschlag wird

anfangs durch Decantiren, später auf dem Filter von anhängenden Stoffen befreit, getrocknet und stark geglüht. 100 Theile des hinterbleibenden Rückstandes von wasserfreiem Chromoxyd enthalten 68,62 % Chrom.

§. **501.** Uranverbindungen haben bisher nicht zu Vergiftungen gedient. Neuerdings werden einzelne derselben hie und da in der Technik (Glasfabrikation — Urangelb und Uranoxyduloxyd, Photographie — salpetersaures Uranoxyd) benutzt. Leconte hat einige Versuche mit dem Chlorür und dem salpetersauren Uranoxyde an Thieren angestellt, nach denen namentlich das letztere als irritirendes Gift bezeichnet werden kann[1]).

Von den Verbindungen des Urans sind die oxydulhaltigen sehr unbeständig, zur Oxydation geneigt; die oxydischen Verbindungen sind meist gelb oder grünlich gefärbt; oft fluoresciren sie grünlich. Die in Wasser löslichen (Nitrat, Chlorid, Acetat) geben mit Kali- und Natronhydrat, auch mit den kohlensauren Salzen dieser Basen gelbe Niederschläge. Auch kohlensaurer Baryt und kohlensaures Bleioxyd fällen gelb. Kohlensaures Ammoniak fällt und löst, im Ueberschusse zugesetzt, wieder. Die Lösung scheidet beim Erhitzen gelben Niederschlag ab. Durch das Verhalten gegen kohlensaures Ammoniak wird Trennung vom Eisenoxyde möglich. Oxalsäure und phosphorsaures Natron fällen gelbe Niederschläge, Kaliumeisencyanür rothbraunen, Galläpfelauszug dunkelbraunen, Rhodankalium keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff desoxydirt die Oxydlösungen zu grünem Oxydul, bewirkt aber keinen Niederschlag. Schwefelammonium fällt anfangs chocoladebraunes Oxysulfuret, das aber bald schwarz wird[2]).

Der Phosphorsalz- und Boraxperle wird durch Uranoxyd grüne Farbe und Fluorescenz ertheilt.

Anhang I.

Aluminium.

§. **502.** Auch Aluminiumpräparate haben bisher selten zu Vergiftungen mit tödlichem Ausgange Veranlassung gegeben, trotzdem einzelne derselben, z. B. schwefelsaure Thonerde und die Doppelverbindungen derselben (namentlich Kali- und Ammoniakalaun), ebenso die essigsaure Thonerde und das Aluminiumchlorid ausserordentlich häufig in der Technik angewendet werden. Der stark zusammenziehende Geschmack, den die löslichen Verbindungen, um die es sich hier vorzugsweise handelt, besitzen, der Umstand, dass bei innerlicher Anwendung grösserer Mengen von löslichen Thonerdeverbindungen meist bald Erbrechen eintritt und dass erst verhältnissmässig grosse Mengen bedeutendere Störungen im Organismus veranlassen, geben für obige Thatsache genügende Erklärung.

---

[1]) Gazette médic. Jahrg. 1854.

[2]) Vergl. Remelé im Chem. Centrlbl., Jahrg. 11, No. 39 u. 40.

§. **503.** Die Wirkung der löslichen Thonerdeverbindungen scheint auf ihrer Verwandtschaft zu den Albuminaten zu beruhen, mit denen sie sich leicht zu in Wasser unlöslichen, im Ueberschusse von Eiweiss und Thonerdesalz aber löslichen Verbindungen combiniren[1]). Die Entzündungserscheinungen, die Thonerdesalze im Magen hervorrufen können, scheinen sich bis zur Gastroenteritis steigern zu können. Längerer Gebrauch kleinerer Mengen jener Verbindungen verursacht schliesslich chronischen Darmkatarrh. Hydratische und wasserfreie Thonerde und die unlöslichen Salze derselben scheinen ohne nachtheilige Wirkung, auch in grossen Mengen ertragen zu werden.

§. **504.** Bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Gemenge von Thonerdeverbindungen und organischen Stoffen erhält man das Aluminium als Chlorid in Lösung. Die ganz unwirksame geglühte Thonerde und die Silicate derselben würden bei dieser Gelegenheit nicht oder nur theilweise in Lösung gelangen.

§. **505.** Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff, falls freie unorganische oder organische Säuren zugegen sind, nicht verändert. Aus der durch Ammoniak neutral gemachten Flüssigkeit fällt Schwefelammonium weisses Thonerdehydrat, welches letztere in Kalilauge löslich ist und durch diese von beigemengtem Mangan- und Eisensulfuret getrennt werden kann. Auch in verdünnter Schwefelsäure, in Salz- und Salpetersäure ist dies Thonerdehydrat löslich, in Ammoniak unlöslich.

§. **506.** Der Zerstörung mit chlorsaurem Kali etc. dürfte beim Aufsuchen der Thonerde die Methode durch Einäschern vorzuziehen sein, wenn nicht sehr grosse Mengen von Salmiak zugegen sind (es würde dann Chloraluminium entweichen). Man findet hier die Thonerde in der Asche und kann sie aus derselben durch längeres Kochen mit Salzsäure ausziehen. Die so gewonnene Lösung wird, um die mitaufgenommene Kieselerde unlöslich zu machen, zunächst wieder zur Trockne gebracht, geglüht, der Glührückstand wieder mit Salzsäure ausgezogen. Aus der Lösung in Salzsäure wird nach Zusatz von Chlorammonium die Thonerde in der beim Eisen beschriebenen Weise mittelst Ammoniak gefällt. Die Trennung von zugleich präcipitirtem Eisenoxyd wird durch Glühen mit kohlensaurem Natron, wie dies ebenfalls bereits beim Eisen (§. 487) besprochen worden, ausgeführt. Die durch Auskochen der mit Soda gewonnenen Schmelze dargestellte Flüssigkeit enthält alle Thonerde als lösliches Thonerdenatron. Ist Phosphorsäure vorhanden, so geht auch diese in Lösung, beeinträchtigt aber die folgenden Reactionen nicht. Die Lösung der Schmelze muss beim Neutralisiren mit Salzsäure weisses Thonerdehydrat (eventuell phosphorsäurehaltig) fallen lassen, welches bei Ueberschuss der Salzsäure leicht gelöst wird. Diese Lösung, sowie die

---

[1]) Ich kann mich Tardieu nicht anschliessen, wenn er die Wirkung des Alauns durch die in ihm vorhandene Schwefelsäure erklärt.

oben durch Lösen des Thonerdehydrates in Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure dargestellten Solutionen müssen folgende Reactionen zeigen:

1) Mit Alkalien erfolgen weisse Niederschläge, die im Ueberschusse leicht löslich sind (Unterschied von Eisenoxyd). Beim Kochen der Alkalilösungen mit überschüssigem Chlorammonium entsteht weisser Niederschlag von Thonerdehydrat (Unterschied von Zink).

2) Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium und kohlensaure Alkalien fällen weisses Thonerdehydrat[1]), welches im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, in Kalilauge aber löslich ist. Der Niederschlag von Thonerdehydrat entlässt, getrocknet und geglüht, sein Wasser; die erhaltene wasserfreie Thonerde wird, mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und dann vor dem Löthrohre erhitzt, schön blau. Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak.

3) Eine neutrale Lösung der Thonerde giebt mit Cochenilletinctur[2]) eine schön carminrothe Flüssigkeit, die ihre Farbe auf Zusatz von Essigsäure nicht verliert, mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure aber in Orange übergeht.

§. **507.** Wie mit Kupfervitriol, so wird auch mitunter von gewissenlosen Bäckern das aus schlechten Mehlsorten fabricirte Brod mit einem Zusatz von Alaun bereitet, um dadurch ein besseres Ansehen zu erzielen. Wenn ein geringer Zusatz dieser Art auch vielleicht kaum als schädlich bezeichnet werden dürfte, so handelt es sich hier, insofern man einer als Nahrungsmittel dienenden Substanz schlechterer Qualität das Ansehen einer besseren ertheilen will, um eine Fälschung, die vom sanitätspolizeilichen Standpunkte aus nicht geduldet werden kann. In der Asche eines solchen Brodes muss sich natürlich Thonerde nach den eben besprochenen Methoden nachweisen lassen. Eine andere Methode, die Hadow (a. a. O.) aufgestellt hat, um ein solches Brod zu untersuchen, besteht darin, dass man eine Probe des verdächtigen Brodes 12 Stunden lang in verdünnter wässriger Abkochung von Campecheholz unter Zutritt von Luft schwimmen lässt. Es soll dann das alaunhaltige Brod eine Purpurfarbe angenommen haben, das alaunfreie nur oberflächlich orangeroth werden. Noch 5,7 Grains auf 1 Pfund Brod will Hadow so erkannt haben.

Horsley hat eine modificirte Anwendung dieses Verfahrens in Vorschlag gebracht. Er bringt das Brod in eine Mischung von Wasser, 2 CC. einer conc. Lösung von Ammoniumcarbonat und ca. 2 CC. einer Tinctur aus 8 Grm. Campecheholz und 150 Grm. Holz- oder Weingeist.

---

[1]) Vergl. hierüber Luckow's Angaben im Journal f. prakt. Chem., Bd. 90, p. 411. Im Auszuge in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 3, p. 366.

[2]) 3 Gramm gepulverte Cochenille auf 250 CC. einer Mischung von 3—4 Vol. destillirten Wassers und 1 Vol. Alkohol. Vergl. über die Reaction Lukow's Angabe im Journal f. prakt. Chem., Bd. 84, p. 424, und namentlich ebendort Bd. 90, p. 399 (Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, p. 386, und Jahrg. 3, p. 362).

Nach 5 Minuten langem Verweilen legt man das Brod auf eine Platte zum Trocknen. Alaunhaltiges Brod nimmt dann innerhalb einiger Stunden blaue Farbe an, ebenso eisenhaltiges (kupferhaltiges grüne). Einige Tropfen Essigsäure lassen die blaue Färbung des eisenhaltigen Brodes in schmutzig weiss, die des alaunhaltigen in rosenroth bis röthlichgelb übergehen. Auch ein mit verdünnter Essigsäure bereiteter Auszug (einstündiges Digeriren) giebt, nachdem Ammoniumcarbonat zugesetzt worden, mit der Campechetinctur blaue Färbung, während in derselben das Eisen durch Schwefelnatrium dargethan werden kann[1]).

Auch zum Klären des Weines wird mitunter der Alaun missbraucht. Um zu untersuchen, ob einer Weinsorte von diesem Salze zugesetzt worden, wird eine Probe derselben verdunstet, der Rückstand eingeäschert und die Asche mit Salz- oder Salpetersäure extrahirt. Man filtrirt, kocht mit überschüssiger Kalilauge, filtrirt nochmals und versetzt das Filtrat mit Chlorammonium, wodurch Thonerdehydrat gefällt wird. Romei und Sestini haben so noch $^1/_{1000}$ und weniger dargethan.

§. **508.** Bekanntlich ist Thonerde bisher nicht als normaler Bestandtheil des thierischen Körpers constatirt worden. Auch in den meisten Nahrungsmitteln, die der Mensch dem Pflanzenreiche entnimmt, hat man nur Spuren derselben entdeckt. Nur in einzelnen Lycopodien (complanatum) und auch in einigen essbaren Pilzen hat man mehr Thonerde mit Sicherheit nachgewiesen. Dieser Umstand giebt uns ein Recht, dort, wo sich bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung bedeutendere Mengen der Thonerde finden, auf diese unser Augenmerk zu concentriren. Allerdings bleiben der Zufälligkeiten, unter denen in ganz unschuldiger Absicht Aluminiumverbindungen in den Organismus gelangen, viele. Das Kind, welches thonhaltige Erde isst, nimmt damit reichlich unschädliche Aluminiumverbindungen in sich auf. Die rothe Cochenillefarbe der Conditoren enthält reichlich Thonerde. Auch hier kommt es wieder besonders darauf an, in welcher Form dies Aluminium zugeführt worden. Die Vorversuche würden uns schon genügend Anhaltspunkte für die Ansicht verschaffen können, ob dieses in unlöslicher und unschädlicher Form in den Körper gelangte. Sollten sie uns aber die Gewissheit geben, dass das Aluminium in löslicher Form in den Körper gelangte, sollte die Section Facta geliefert haben, aus denen auf eine grössere Affection der Schleimhäute des Tractus intestinalis geschlossen werden kann, so würden wir allerdings Veranlassung haben, die Aufmerksamkeit der ärztlichen und richterlichen Behörde auf die gefundene Thonerde zu lenken. In diesem Falle wird auch wiederum eine quantitative Bestimmung am Platze sein.

§. **509.** Dieselbe macht keine besonderen Schwierigkeiten. Wie das Eisenoxyd, so kann auch die Thonerde aus den kochenden mit Chlor-

[1]) Arch. f. Pharm., Bd. 3 (3 R.), p. 33 (1873). Vergl. auch Buchner's Bemerkungen im N. Repert. f. Pharm., Bd. 21, p. 183 (1872).

ammonium versetzten Lösungen mittelst Ammoniak gefällt werden (§. 487). Ein Ueberschuss des letzteren muss möglichst auf das Minimum beschränkt werden. Die Einzelheiten der Ausführung sind dieselben wie beim Eisenoxyde. Ist letzteres gemeinschaftlich mit der Thonerde vorhanden, so ist der Weg, wie beide zu trennen sind, ebenfalls bereits (l. c.) angedeutet. Vortheilhaft ist es in diesem Falle, zunächst durch Wägen die Summe der vorhandenen Thonerde und des Eisenoxydes zu bestimmen, dann durch die zweite Wägung das Quantum des Eisenoxydes festzustellen und die Thonerde aus der Differenz beider Wägungen zu berechnen. — Ist zugleich Phosphorsäure zugegen, so wird diese durch die vorher besprochene Schmelzmethode mit Soda zugleich mit der Thonerde vom Eisenoxyd getrennt. In letzterem Falle wird natürlich die berechnete Menge der Thonerde zu hoch sein. Man muss dann in der thonerde- und phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit auch noch Phosphorsäure bestimmen. Ist Phosphorsäure relativ reichlich, Thonerde in nicht grösserer Menge als etwa dem 20fachen der vorhandenen Phosphorsäure zugegen, so versetzt man die Natronlösung der Thonerde und Phosphorsäure mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, setzt eine ziemliche Menge Weinsäurelösung hinzu und dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Die Flüssigkeit muss klar bleiben, aber auf Zusatz von Magnesiamixtur allmählig einen Niederschlag von nicht ganz reiner phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia geben. Letzterer wird nach 24 Stunden abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Theil Liq. Ammonii caust. und 20 Theilen Wasser) ausgewaschen, wieder in etwas Salzsäure gelöst, mit 2—3 Tropfen Weinsäurelösung versetzt und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Nach 10 bis 12 Stunden filtrirt, mit Ammoniakwasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, giebt dieser Niederschlag pyrophosphorsaure Magnesia mit 63,96 % Phosphorsäure.

Zieht man das Quantum der so gefundenen Phosphorsäure und des Eisenoxydes von der früher festgestellten Summe von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure ab, so bleibt als Rest die Menge der vorhandenen Thonerde. Uebrigens steht Nichts im Wege, dort, wo man die Thonerde direkt bestimmen will, das erste Filtrat von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia mit Soda und Salpeter einzudampfen, den Rückstand zu glühen, in Salzsäure zu lösen und aus der Lösung nach Zusatz von Chlorammonium, wie oben beschrieben, die Thonerde mittelst Ammoniak zu fällen.

Sind sehr geringe Mengen von Phosphorsäure vorhanden, dann ist es besser, die obige Natronlösung (in der aber keine Kieselsäure sein darf) mit Salpetersäure stark anzusäuern, mit einer sauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak (auf 1 Theil Phosphorsäure etwa 40 Theile Molybdänsäure)[1]) zu versetzen, 12—14 Stunden bei 40° C. stehen zu

---

[1]) Die Lösung wird folgendermaassen dargestellt: Molybdänsaures Ammoniak, wie es im Handel vorhanden, wird in der nothwendigen Menge Wasser gelöst

lassen, dann den gebildeten Niederschlag abzufiltriren (das Filtrat muss mit neuer Molybdänlösung versetzt und bei 40° noch eine Zeit lang digerirt werden, um sicher zu sein, dass die Fällung vollständig). Das gelbe phosphormolybdänsaure Ammoniak wird auf dem Filter mit möglichst kleiner Menge einer Mischung von 1 Theil Molybdänlösung und 1 Theil Wasser ausgewaschen, später in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung, nachdem ein Theil des Ammoniaks (aber nicht Alles) mit Salzsäure neutralisirt worden, durch Zusatz von Magnesiamixtur als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt (siehe oben).

§. **510.** Der Alaun (schwefelsaure Thonerde-Kali, Alumen kalicum) krystallisirt in farblos durchsichtigen Krystallen des regulären Systems mit 24 Atomen Krystallwasser. Er ist in 7—8 Theilen kaltem (20°) und bedeutend weniger kochendem Wasser löslich. Die Lösungen schmecken süsslich zusammenziehend, sie reagiren sauer. Schon unter 100° giebt Alaun einen Theil des Krystallwassers ab, schnell erwärmt, schmilzt er bei 92° C. Bei 120° hat er bereits 20 Atome Wasser abgegeben und bei 300° wird er wasserfrei und unlöslich. Ein theilweise vom Krystallwasser befreieter Alaun wird als „Alumen ustum“ benutzt; derselbe ist weiss, sehr poröse. Bei sehr hoher Temperatur entlässt Alaun Schwefelsäure.

Alaun ist ein Bestandtheil des „Cuprum aluminatum“ (Lapis divinus), das aus Kupfervitriol, Alaun, Salpeter und Camphor zusammengeschmolzen wird.

Der Ammoniakalaun (Alumen ammoniacale) theilt fast alle Eigenschaften des Kalialauns und wird demselben auch in der Praxis oft substituirt. Er entlässt bei starkem Erhitzen schwefelsaures Ammoniak und entwickelt, mit Kalilauge oder Aetzkalk erhitzt, Ammoniakgas.

Der sogenannte cubische und der neutrale Alaun (Alumen cubicum enthalten dieselben Bestandtheile wie der Kalialaun, aber in etwas abweichender Proportion. In seinen Eigenschaften stimmt er fast vollständig mit letzterem überein.

Die essigsaure Thonerde wird nur in Lösungen angewendet. Dieselben sind farblos, schmecken stark abstringirend und zersetzen sich beim Erhitzen, namentlich leicht wenn sie verdünnt sind, indem Thonerdehydrat abgeschieden, Essigsäure frei wird.

§. **511.** Sollte in einer exhumirten Leiche viel Thonerde nachgewiesen werden, so hätte man die Frage aufzuwerfen, ob nicht essigsaure Thonerde angewendet worden, um die Fäulniss derselben zu verlangsamen. Als Corpus delicti könnte man bei einer Vergiftung mit Aluminiumverbindungen eine Probe der gewonnenen Thonerde vorlegen.

Anhang II.

Thallium.

§. **512.** Ueber die giftigen Wirkungen der Thalliumverbindungen widersprachen sich bisher die in der Literatur vorliegenden Angaben. Marmé[1]) hat jetzt die Giftigkeit derselben ausser jeden Zweifel

---

und dann mit so viel mässig concentrirter Salpetersäure versetzt, dass der ursprünglich entstehende Niederschlag wieder gelöst wird.

[1]) „Göttinger gelehrt. Nachrichten, Aug. 14, No. 20“.

gestellt. Repräsentanten der verschiedensten Thierklassen, auch Pflanzen sah er unter Einfluss kleiner Dosen der Thalliumverbindungen zu Grunde gehen. In Form der leichter löslichen Salze wirkten bei Kaninchen 0,04—0,06 Grm. subcuten und in die Venen injicirt und 0,5 Grm. vom Magen aus tödlich, bei Hunden resp. 0,15 Grm. und 0,5—1,0 Grm. Aeusserliche Application bewirkt keine Störungen, Gewöhnung des Organismus findet nicht statt, sondern das Gift gehört zu den cumulativen. Die Wirkungen treten nicht so schnell als bei den Quecksilberpräparaten ein, sie sind theils örtliche (Röthung und Schwellung der Magen- und Darmschleimhaut, auch Blutaustretungen und vermehrte Schleimabsonderung), theils entferntere (Blutungen in den Lungen, Hämorrhagien auf dem Herzen etc.). Auf die Herzthätigkeit wirkten Verbindungen des Thalliums nicht so energisch wie die des Kaliums. Eiweiss und Blutfarbstoffe, auch Fette scheinen durch Thalliumsalze nicht verändert zu werden. Nach der Einführung der letzteren in den Körper werden sie ziemlich schnell in allen Organen nachweisbar. Eliminirt werden sie grösstentheils durch den Harn, später auch durch die Faeces, in die das Thallium durch die Galle gelangen mag. In letzterer fand es sich schon 3—5 Minuten nach subcutaner Injection, eben so schnell im Harne. Auch in der Milch, der Thränenflüssigkeit, im Schleime der Mundhöhle, der Trachea, des Magens (deshalb auch im Erbrochenen) und im Liquor Pericardii fand es sich sowohl nach subcutaner Anwendung, wie nach Einführung in den Magen. Die Elimination durch den Harn vollendet sich, wie nach dem Gesagten zu erwarten steht, nur langsam, oft erst nach drei Wochen.

§. **513.** Den Nachweis des Thalliums, wo es nur in geringer Menge zu erwarten ist, besorgt Marmé so, dass er die salzsauren Auszüge der Körpertheile etc. (auch wohl die mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstörte Masse) dem Einflusse der Elektrolyse aussetzt. Die als Polenden dienenden Platindräthe (sowohl die Kathode wie die Anode nehmen von dem Metalle auf, häufig die letztere mehr als die erstere) bringt er in die Flamme und untersucht spektroskopisch. Aus 100 CC. Harn hat er so noch vom billionsten Theile eines Grm. Thalliumreaction erhalten. Es ist hier wieder ein Fall, in dem die Spektralanalyse in der That dem Gerichtschemiker sehr wichtige Dienste leisten kann. Hätte man grössere Mengen zu erwarten, so würde ich als Polenden Platinplatten benutzen und von diesen später durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure das niedergeschlagene Thallium fortnehmen. Nach Beseitigung der überschüssigen Säure wird das wieder in Wasser gelöste Sulfat die charakteristischen Niederschläge mit Salzsäure (käsig weiss), Platinchlorid, Jodkalium (gelb), Kaliumchromat, Schwefelammonium (schwarzbraun) liefern. Der Niederschlag mit letzteren Reagens ist in Cyankaliumsolution unlöslich.

IV. Gifte, welche in der Regel im Wasserauszuge des Untersuchungsobjectes aufgesucht werden.

§. 514. Die in dieser letzten Gruppe vereinigten Gifte gehören entweder zu den Verbindungen der Leichtmetalle, oder zu den stärkeren Säuren und wir können auch hier, je nachdem das eine oder andere der Fall, sie in zwei Unterabtheilungen einreihen.

Der Grund, sie überhaupt zusammenzustellen, liegt auch hier in der Methode der Untersuchung und in dem Umstande, dass auch auf diese Gifte, wenn ich das Baryum ausnehme, kaum reagirt zu werden braucht, wenn nicht der Verlauf der Krankheit, die Autopsie oder die Vorproben Resultate geliefert haben, welche Anwesenheit einer hierher gehörigen Substanz vermuthen lassen.

A. Gifte aus der Klasse der alkalischen Erden und Alkalien.

Allgemeine Bemerkungen.

§. 515. In dieser Gruppe haben wir eine Anzahl von Metallverbindungen zu betrachten, bei denen die giftigen Wirkungen auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden müssen. Beim Baryum (und Kalium) können wir noch, wie bei den meisten bisher besprochenen Metallen, von einer giftigen Eigenschaft sprechen, welche dem Metalle als solchem zukommt und die sich überall verfolgen lässt, wo lösliche Verbindungen desselben in grösserer Menge in's Blut kommen. Bei anderen hierher gehörigen Stoffen ist dem nicht so. Wenn sie giftig wirken, so ist die Ursache in den Verbindungsverhältnissen zu suchen, die in ihnen obwalten. Wir haben hier namentlich ausser den Baryumverbindungen auch mit Stoffen zu thun, bei denen die stark basischen Eigenthümlichkeiten eine ätzende Wirkung auf den Thierkörper bedingen (ätzende Alkalien, alkalische Erden und Carbonate der Alkalimetalle), oder die doch insofern, als sie Träger anderer giftiger Stoffe (Säuren) sein können, oder als sie im Körper chemische Zersetzungen erfahren, bei denen sie als Quelle schädlich wirkender Stoffe auftreten können (lösliche Sulfurete der hierher gehörigen Metalle), uns interessiren.

§. 516. Ueber die chemische Nachweisung dieser Gifte lassen sich wenig allgemeine Gesichtspunkte nennen. Für die Baryumverbindungen gelten im Ganzen noch die Regeln, die für die bisher besprochenen Gifte beobachtet worden. Es genügt in vielen Fällen, gezeigt zu haben, dass grössere Mengen einer löslichen Verbindung im Untersuchungsobjecte vorhanden. Eine Ermittelung der Form, in der das Gift vorliegt, ist in manchen Fällen wünschenswerth, aber selten absolut nothwendig. Anders ist es z. B. schon für die ätzenden Alkalien etc. Sollte hier die Vergiftung wirklich chemisch festgestellt werden, so müsste das Gift als solches, nicht das Metall in einer anderen Verbindung, abgeschieden

werden, weil eben eine ganze Menge von Verbindungen (auch löslichen) des betreffenden Metalles unschädlich sind. Damit, dass wir einmal grosse Mengen von Kochsalz, oder milch- und phosphorsaurem Natron im Darme eines Gestorbenen dargethan, haben wir noch lange nicht bewiesen, dass er an einer Vergiftung durch Aetznatron zu Grunde gegangen. Und selbst wenn die Vergiftungssymptome und die Section eine solche Todesursache bewiesen haben, bleibt obiger chemische Nachweis immer etwas Nebensächliches. Aehnlich ist es, wenn z. B. eine Vergiftung mit Schwefelalkalien ermittelt werden soll. Die metallische Grundlage dieser Verbindungen interessirt uns nicht mehr und minder als etwa die Säure, die in einem zur Vergiftung benutzten Kupfersalze vorhanden war. Die Hauptsache ist, dass wir den Schwefel nachweisen und darthun, dass er eben in dieser besonderen Form, in der wir ihn in den löslichen Sulfureten antreffen, vorliegt. Das Metall berücksichtigen wir nur als Begleiter des eigentlich giftig wirkenden Stoffes.

Durch Schwefelwasserstoff wird kein einziges der hierher gehörigen Metalle aus seinen Lösungen präcipitirt.

Baryum.

§. **517.** Von Baryumpräparaten, welche einmal zu einer Vergiftung dienen könnten, sind vorzugsweise das Chlorbaryum und der salpetersaure Baryt, beide in Wasser löslich, beachtenswerth. Auch der Aetzbaryt, den man in der Fabrikation von Zucker anzuwenden versucht hat, und der kohlensaure Baryt, der ja bekanntlich trotz seiner Unlöslichkeit in Wasser neuerdings mehrfach als Rattengift gebraucht worden, sind hier zu nennen. Der schwefelsaure Baryt, der als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Baryumpräparate und als das am häufigsten in der Natur gefundene Baryumsalz genannt werden muss, ist in Wasser und Säuren unlöslich und erfährt im Körper keine Resorption. Im Ganzen sind Vergiftungen mit Barytsalzen bisher wohl sehr selten vorgekommen[1]).

§. **518.** Ueber die Art, wie die Barytverbindungen im thierischen Körper wirken, ist wenig bekannt[2]). Nur so viel wissen wir, dass kleine Mengen derselben ohne Nachtheil ertragen werden, während grössere Quantitäten Störungen hervorrufen, bei denen man häufig die Symptome eines Intestinalkatarrhs unterscheidet. Sehr grosse Dosen lassen den Tod mitunter schon nach 1—2 Stunden eintreten. Die Vergiftungserscheinungen sind denen der Gastroenteritis toxica ähnlich, lassen aber auch eine Wirkung auf den Blutkreislauf vermuthen. Die Section ergab in einigen Fällen Entzündung im Darme und Hyperämien des Hirns und der Hirn-

---

[1]) Einige neuere Fälle siehe in Hager's Centralhalle, Jahrg. 1868, No. 5 und Med. Press and Circ., Jahrg. 1869, Novemb., No. 25.

[2]) Siehe übrigens Boehm im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol., Jahrg. 1874, Bd. 3.

häute. Bei der grossen Verwandtschaft, welche die Baryterde zur Schwefelsäure besitzt und der grossen Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Baryts, ist es wahrscheinlich, dass der grössere Theil der Baryumsalze im Körper zu Sulfat umgewandelt wird. Onsum erklärt die Wirkung direkt durch das Entstehen schwefelsauren Baryts im Blute und daraus folgenden Verstopfungen der Lungencapillaren[1]). Er will bei seinen Versuchen stets Baryt in der Lunge, mitunter auch in der Leber gefunden haben. Cyon erhielt nicht solche Resultate[2]).

Schwefelsaurer Baryt wird, wie bemerkt, nicht resorbirt und kann nicht zu den Giften gerechnet werden. Findet man bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung ihn allein und sind keine Symptome beobachtet, die für Baryumvergiftung sprechen, so kann das Resultat der chemischen Untersuchung nicht als Beweis der Vergiftung gebraucht werden.

Dass wir Aussicht haben, bei einer Vergiftung mit Barytverbindungen Proben derselben noch andererorts als im Darmtractus aufzufinden, hat Tidy wahrscheinlich gemacht. Er fand bei Kaninchen, welche einer Chlorbaryumvergiftung schnell erlagen, auch in der Leber und im Harne Baryum. — In Leichen würde sich das Baryum noch sehr lange darthun lassen, doch müsste der Beweis geliefert werden, dass dasselbe nicht zufällig in dieselben gelangte (Baryt in manchen natürlichen Kalksteinen, in Ackererden, Mineralwässern etc.).

§. **519.** Bei der chemischen Untersuchung auf Baryt ist ebenfalls die Verwandtschaft desselben zur Schwefelsäure im Auge zu behalten. Haben wir z. B. organische Gemenge mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört, so kann zunächst die im Objecte fertige oder in Form von Sulfaten vorhandene Schwefelsäure sich eines Theiles oder des ganzen vorhandenen Baryts bemächtigt haben und es wird oft kaum eine Spur des Barytsalzes in Lösung gelangen. Dann ist ferner beachtenswerth, dass auch der in Form von Albuminaten u. s. w. vorhanden gewesene Schwefel durch diese Behandlungsweise zu Schwefelsäure oxydirt worden, die auch ihrerseits einen Theil des Baryts in den Niederschlag führen muss. (Schwefelsaure Salze als Antidot bei Barytvergiftungen.) Der schwefelsaure Baryt würde in der Flüssigkeit als weisser Niederschlag gefunden werden, den man durch Filtration abtrennt. Nur derjenige Antheil des Baryts, der keine Schwefelsäure erlangen konnte, wird im Filtrate als Chlorbaryum vorhanden sein.

§. **520.** Dieses letztere wird aus der Flüssigkeit weder durch Schwefelwasserstoff[3]) noch (nach Zusatz von Chlorammonium) durch

---

[1]) Virchow's Archiv, Bd. 28, p. 233.

[2]) Arch. f. Anat. u. Phys., Jahrg. 1866, p. 196.

[3]) Es ist hier besonders wünschenswerth, dass kein freies Chlor und keine Oxydationsstufe des Chlors in der Flüssigkeit sei, wenn Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Es wäre denkbar, dass eine kleine Menge des letzteren zu Schwefelsäure oxydirt würde, die ihrerseits wieder einen Theil des Baryts fällen müsste.

Schwefelammonium gefällt, ist also leicht von den Chloriden der voraufgegangenen Metalle zu unterscheiden. Schwefelsäure fällt den Baryt als weissen Niederschlag, der auch in verdünnter Salzsäure fast unlöslich ist. Möge man nun auf solche Weise den Baryt nachgewiesen haben oder nicht, immer bleibt es aus den vorher entwickelten Gründen wünschenswerth, den bei Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unlöslich gebliebenen und abfiltrirten Theil weiter auf Baryt zu untersuchen.

Am Besten ist es, den in dem Chlorgemische unlöslichen Theil, nachdem er abfiltrirt und ausgewaschen worden, zu trocknen und im Platinschälchen einzuäschern, die Asche mit rauchender Salpetersäure zu benetzen und noch einmal zu glühen. Der Rückstand wird dann mit der vierfachen Menge kohlensauren Natron-Kalis[1]) gemengt, das Gemisch stark geglüht, so dass der letztgenannte Gemengtheil schmilzt. Die erkaltete Masse giebt an Wasser schwefelsaures Alkali und den überschüssigen Antheil des kohlensauren Natron-Kalis ab. Der Baryt bleibt als kohlensaures Salz ungelöst zurück. Nachdem man das letztere auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen hat, löst man in verdünnter Salzsäure, verdunstet im Wasserbade bis zur Trockne und nimmt den Rückstand von Chlorbaryum (der in starkem Alkohol unlöslich sein muss) wieder in etwas destillirtem Wasser auf. Diese Lösung muss folgende Reactionen zeigen:

1) Ein Tropfen derselben, mit bedeutender Menge von Wasser versetzt, muss mit Schwefelsäure, auch mit schwefelsauren Salzen (namentlich mit Gypswasser und wässriger Lösung von schwefelsaurem Strontian) einen weissen, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Niederschlag geben.

2) Kieselfluorwasserstoffsäure muss einen weissen krystallinischen Niederschlag liefern,

3) Kohlensaures Ammoniak weissen Niederschlag,

4) Saures chromsaures Kali gelben Niederschlag.

Chlorbaryum färbt die reine Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme schön grün. Etwas trocknes Chlorbaryum auf eine Porzellanplatte gestreut, dann mit Alkohol übergossen und der Alkohol entzündet, färbt die Flamme grün. Ueber das spectralanalytische Verhalten des Baryums vide Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1 u. 2.

Will man versuchen, ob im Untersuchungsobjecte noch lösliche Barytsalze vorhanden sind, so kann man dasselbe mit Wasser ausziehen (dialysiren). (Sollte man den kohlensauren oder etwa im Objecte entstandenen phosphorsauren Baryt mit berücksichtigen wollen, mit Wasser und so viel verdünnter Salzsäure, dass gerade deutlich saure Reaction vorhanden.) Der Auszug kann später mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, der entstehende weisse Niederschlag abfiltrirt und nachdem er aus-

[1]) Gemisch aus 13 Theilen trockner reiner Pottasche und 10 Theilen entwässerter reiner Soda.

gewaschen worden, wieder in Salzsäure gelöst werden. Der Rückstand der zur Trockne verdunsteten Salzsäurelösung müsste die oben beschriebenen Reactionen geben.

Vermuthete man eine Vergiftung mit Aetzbaryt und hätte man (nach beobachteter alkalischer Reaction) Grund anzunehmen, dass noch unzersetztes Gift im Untersuchungsobjecte vorhanden, so könnte man einen Extractionsversuch mit Alkohol machen. Derselbe müsste Aetzbaryt lösen, der Verdunstungsrückstand des Alkoholauszuges, in Wasser aufgenommen, müsste alkalisch reagiren und beim Einleiten von Kohlensäure einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryt geben, der, wie früher gesagt, weiter untersucht werden muss.

§. **521.** Man kann als Corpus delicti ein Pröbchen Chlorbaryum und etwas schwefelsauren Baryt einreichen.

§. **522.** Bei der Untersuchung auf Baryt wäre eine Verwechslung mit Strontian möglich, von dessen Verbindungen man übrigens weiss, dass sie nicht giftig wirken. Als Unterscheidungsmerkmale beider können folgende dienen:

1) Das schwefelsaure Salz des Strontiums ist etwas weniger schwer löslich als das des Baryums. In den concentrirten wässrigen Lösungen des ersteren bringt Chlorbaryum einen Niederschlag hervor. Gypswasser soll durch Strontiumsalze erst allmählig getrübt werden.

2) Kieselfluorwasserstoffsäure und saures chromsaures Kali bringen in Strontiumlösungen keinen Niederschlag hervor.

3) Chlorstrontium ist in Alkohol löslich, seine Lösung verbrennt mit prachtvoll carmoisinrother Farbe. Ebenso färbt Chlorstrontium, in der Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme verflüchtigt, diese carmoisin. Ueber das spectralanalytische Verhalten des Strontiums ist einzusehen Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1 und 2.

§. **523.** Noch weniger leicht ist eine Verwechselung des Baryts mit Kalk möglich, da das schwefelsaure Salz dieser letzteren Erde weit leichter löslich ist als der schwefelsaure Baryt und da es namentlich von verdünnter warmer Salzsäure leicht aufgenommen wird. Eine solche concentrirte heisse Salzsäurelösung setzt beim Erkalten oft einen Theil des schwefelsauren Kalks in weissen Krystallen ab. In der über jenen Krystallen befindlichen Flüssigkeit bringt Chlorbaryum sofort reichlichen weissen Niederschlag hervor. Der schwefelsaure Kalk (und Strontian) wird beim (12stündigen) Maceriren mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in kohlensauren Kalk (resp. Strontian) umgewandelt, schwefelsaurer Baryt bleibt unverändert[1]). Zur Unterscheidung von Baryt und Kalk können noch folgende Reactionen dienen:

1) Chlorcalcium löst sich in Alkohol leicht und färbt dessen Flamme orangeroth, ebenso die Wasserstoff- und reine Leuchtgasflamme. Auch

---

[1]) Vergl. H. Rose in Poggendorff's Annalen, Bd. 95, p. 286, 299 u. 427.

salpetersaurer Kalk ist in Alkohol löslich (salpetersaurer Baryt und Strontian nicht).

2) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Kalksalze nicht.

3) Schwefelsaurer Kalk ist in unterschwefligsaurem Natron löslich, schwefelsaurer Baryt nicht[1]).

§. **524.** Chlorbaryum (Baryum chloratum seu muriaticum, Terra ponderosa salita) krystallisirt in farblosen, tafelförmigen, zwei- und zweigliedrigen Krystallen, die erst bei 100° ihr Krystallwasser abgeben. Es ist bei 150° C. in etwas über 2 Theilen Wasser, bei Siedehitze in etwa $1\frac{1}{4}$ Wasser löslich. Die Lösung reagirt neutral, schmeckt unangenehm scharf — salzig. Auf Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure scheidet sie Krystalle von Chlorbaryum ab, die sich im Ueberschusse von Wasser wieder lösen. In Alkohol ist Chlorbaryum sehr schwer löslich.

Salpetersaurer Baryt (Baryta nitrica) krystallisirt ebenfalls in farblosen Krystallen des regulären Systems, die in etwa 12 Theilen kalten und 3—4 Theilen siedenden Wassers löslich sind. Aus seiner (neutral reagirenden) Lösung wird er durch Salz- und Salpetersäure krystallinisch gefällt. Alkohol löst ihn nicht. Bei starkem Erhitzen zerfällt er zu Baryt, Sauerstoff und Stickoxyd.

Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt sind sehr schwer löslich in Wasser, ersterer löst sich aber in verdünnter Salz- und Salpetersäure (selbst in kohlensäurehaltigem Wasser), letzterer nicht. Kohlensaurer Baryt giebt beim Glühen seine Kohlensäure ab und wird zu Aetzbaryt, der in Wasser löslich ist. Die Lösung desselben giebt blättrige Krystalle (mit 8 Atomen Krystallwasser), die sich wieder in 20 Theilen (15° C.) kaltem und 3 Theilen kochendem Wasser lösen, alkalisch reagiren, laugenhaft schmecken, aus der Luft Kohlensäure absorbiren und, zur Rothgluth erhitzt, ihr Krystallwasser wieder vollständig abgeben. Auch in Alkohol ist Aetzbaryt löslich.

§. **525.** Die quantitative Bestimmung des Baryums kann man bei Abwesenheit von Strontium passend in der salzsauren Lösung vornehmen, deren Darstellung wir vorher angegeben haben. Man verdünnt dieselbe mit Wasser, setzt etwas freie Salzsäure hinzu und dann verdünnte Schwefelsäure (1 : 300). Der gefällte schwefelsaure Baryt wird nach 12stündigem Absetzen abfiltrirt und ausgewaschen. Kalk bleibt unter diesen Umständen, wenn er nicht in ungewöhnlich grosser Menge vorhanden war, in der Lösung. Um sicher zu gehen, kann man den Niederschlag auf dem Filter mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron auswaschen. Der Niederschlag wird getrocknet, vom Filter abgekratzt, das Filter für sich verbrannt und seine Asche mit dem schwefelsauren Baryt geglüht. Hat man zu fürchten, dass eine kleine Menge des letzteren zu Schwefelbaryum reducirt wurde, so befeuchtet man den Glührückstand mit rauchender Salpetersäure und glüht noch einmal. 100 Theile schwefelsauren Baryts entsprechen 65,67 Theilen Baryt oder 58,8 Theilen Baryum. — Ueber Trennung von Strontium etc. vergl. Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse.

---

[1]) Vergl. Diehl in Annal. f. Chem. u. Pharm., Bd. 79, p. 30. — Das unterschwefligsaure Natron lässt sich auch, wie bereits früher gesagt, anwenden, um schwefelsaures Bleioxyd von schwefelsaurem Baryt zu trennen. Ersteres wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Ammoniumtartrat gelöst, letzteres nicht.

Giftige Verbindungen der Alkalien und des Calciums.

§. 526. Die Alkaliverbindungen nehmen, wie schon oben angedeutet, unsere Aufmerksamkeit von verschiedenen Gesichtspunkten aus in Anspruch. Zunächst, weil sie uns in der gerichtlich chemischen Analyse als Basis salzartiger Verbindungen aufstossen können, deren Säure durch giftige Wirkungen ausgezeichnet ist (arsen- und arsenigsaures Natron, zinnsaures Natron, chromsaures Kali u. a.). Sodann würden wir die Alkalimetalle darum zu berücksichtigen haben, weil einzelne Verbindungen derselben, in den Körper gebracht, durch ihre stark ätzende Eigenschaft höchst nachtheilige Veränderungen, ja den Tod herbeiführen können. Es ist in Hinblick hierauf an die sogenannten Alkalihydrate, an die allerdings weit milder wirkenden kohlensauren Salze der Alkalien, auch an die in der Technik neuerdings gebrauchten basisch kieselsauren Salze (Wasserglas) und Sulfurete (die aber auch als Quelle für Schwefelwasserstoff Beachtung verlangen) zu erinnern. (Auch der Aetzkalk, der bekanntlich hie und da mit Mehl gemischt als Rattengift benutzt wird, wäre zu nennen.) Endlich, und das gilt vorläufig namentlich von den Verbindungen des Kaliums, haben Versuche dargethan, dass ein übergrosses Quantum einzelner derselben (Salpeter, chlorsaures Kali[1]), in den Magen gebracht, giftig wirkt, dass aber namentlich schon verhältnissmässig kleine Quantitäten, wie es scheint aller Kalisalze, dort, wo sie direkt ins Blut injicirt werden, die allerbedenklichsten Zustände, ja den Tod in kürzester Zeit herbeiführen können[2]), während das Natronsalz derselben Säure oft in recht beträchtlicher Menge auf letzterem Wege dem Körper zugeführt werden darf.

Wir müssen zugestehen, dass, falls mit Ausnutzung dieser Erfahrungen ein Verbrechen versucht und später nachgewiesen werden sollte, vorläufig uns die Chemie im Stiche lassen dürfte.

§. 527. Bei Vergiftungen mit Salpeter, den man durch den Mund in den Körper gebracht hatte, hat man den Tod häufiger unter Erscheinungen der Gastroenteritis eintreten sehen. Doch ist uns von Chevallier erst vor wenigen Jahren ein Fall beschrieben worden, bei welchem unter zahlreichen Stuhlgängen der Tod schnell erfolgte aber „keine Magenbeschwerden“ und keine Unregelmässigkeiten des Pulses beobachtet wurden[3]). Sicher ist, dass in solchen Fällen häufiger ein Theil des Salpeters durch Erbrechen aus dem Körper geschafft, der grössere Theil aber sehr schnell von den Magenwandungen aufgesogen wurde

---

[1]) Ueber das salpetersaure Natron wissen wir, dass es in bei Weitem grösserer Menge vertragen wird.

[2]) Vergl. hierüber Guttmann's Mittheilungen in der Berliner klin. Wochenschr. 1865, No. 34, 35 u. 36, und Arch. f. path. Anat., Bd. 35, p. 45, sowie Podcopaew im Arch. f. path. Anat., Bd. 33, p. 505.

[3]) Journal de chim. med. Jahrg. 1868, p. 68.

und in die Circulation des Blutes gelangte. Wie das Salz von hier abgeschieden wird, ob theilweise zersetzt oder nicht und auf welchem Wege dies geschieht, will ich dahin gestellt sein lassen. Thatsache ist, dass nach Genuss von Salpeter ein beträchtlicher Theil der Salpetersäure sich wiederum im Harne auffinden lässt[1]) und dass sie hier zum Theil als salpetersaures Kali angenommen werden darf[2]). Bei vermutheter Salpetervergiftung ist deshalb namentlich eine Prüfung des Harnes wünschenswerth.

Wie das chlorsaure Kali unter denselben Umständen wirkt, ist bisher nicht festgestellt. Thatsache ist, dass die Chlorsäure bald im Harne, im Speichel, Schweisse, in den Thränen, der Milch etc. nachgewiesen werden kann.

Will man die letztbezeichneten Ex- und Secrete auf salpetersaures oder chlorsaures Salz untersuchen, so verdampfe man sie im Wasserbade zur Trockne, ziehe den Rückstand mit wenig kochendem Wasser aus und stelle in diesem Auszuge die weiter unten zu besprechenden Reactionen an. Bei Untersuchung des Darmtractus auf diese Salze ist ebenfalls mit Wasser auszuziehen.

Bei dialytischen Versuchen wäre jedenfalls im Diffusate eine gewisse Menge des salpetersauren oder chlorsauren Kalis zu erwarten und letztere Art der Nachweisung wäre gerade für diese Gifte empfehlenswerth.

§. 528. Das salpetersaure Kali (Kali nitricum, Nitrum, Salpeter) krystallisirt für gewöhnlich leicht in farblosen säulenförmigen Krystallen, die dem rhombischen Systeme angehören (ist übrigens dimorph) und die frei von Krystallwasser sind, aber beim Erwärmen decrepitiren. In der Kälte lösen sie sich in etwa 7,3 Theilen Wasser (0°), bei 126° (dem Siedepunkte einer concentrirten Lösung) in etwa 0,3 Theilen. In Alkohol ist der Salpeter schwer löslich. In der Wärme schmilzt das Salz, bei stärkerem Erhitzen giebt es Sauerstoff, endlich auch Oxydationsstufen des Stickstoffs ab. Auf Kohle verpufft es. Es verdient namentlich Beachtung als Bestandtheil des Schiesspulvers. Sollte man einmal bei einem Erschossenen nachweisen, dass der Schuss in nächster Nähe abgefeuert worden sei, so hat man sich daran zu erinnern, dass unter den Zersetzungsprodukten des Schiesspulvers Schwefelkalium vorkommt. Man müsste durch Maceration der Kleidungsstücke, die in der Nähe der Wunde vorhanden waren, mit Wasser von dieser Substanz ausziehen können und dieselbe durch die blaue Farbe, welche sie beim Mischen mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium vorübergehend annimmt, darthun können. Ueber die Reactionen der Salpetersäure vergl. §. 562.

Das salpetersaure Natron (Natrum nitricum, Nitrum cubicum, Chilisalpeter) krystallisirt in stumpfen farblosen Rhomboëdern, ebenfalls wasserfrei. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwas mehr als gleichen Gewichtstheilen Wasser, ist etwas hygroskopisch, auch etwas in Alkohol löslich. Während der Kalisalpeter die farblose Gas- oder Weingeistflamme violett färbt, so ertheilt dieses Salz ihr eine intensiv gelbe Farbe. Verhalten in der Hitze

---

[1]) Vergl. Franz Schulze: „Die gasvolumetrische Analyse, als Hülfsmittel für chemische Untersuchungen". Rostock. — Stiller 1863, p. 33.

[2]) Wöhler sowohl als Reynard haben das Kali dargethan, nachdem schon früher Orfila auf einen bedeutenden Gehalt des Harnes, der Leber, Milz, Nieren nach Salpetervergiftung aufmerksam gemacht hatte.

wie beim Kalisalpeter. Sonstige Reactionen siehe §. 535, — die der Salpetersäure zukommenden §. 562.

Das chlorsaure Kali (Kali chloricum) krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln, die mit starkem Lichtbrechungsvermögen ausgestattet sind und kein Krystallwasser haben. Es löst sich bei 0° in 30 Theilen Wasser, bei 104° in 1,4 Theilen. In der Rothgluth zersetzt es sich, nachdem es decrepitirt, dann geschmolzen war. Nachdem es anfangs zu Sauerstoff, Chlorkalium und überchlorsaurem Kali zerfallen, wird das letztere später ebenfalls zu Chlorkalium und Sauerstoff gespalten. Mit Kohle verpufft das chlorsaure Kali lebhaft, mit Salzsäure entwickelt es Chlor. Ein Gemisch des Salzes mit Zucker entzündet sich beim Darauftröpfeln von Schwefelsäure.

§. **529.** Mit weit grösserer Sicherheit als bei den eben genannten Vergiftungen gelingt es meistens, eine Vergiftung mit ätzenden Alkalien, kohlensauren und kieselsauren Salzen dieser Gruppe zu erkennen. Sind derartige Körper wirklich in der Dosis und in solcher Concentration ihrer Lösungen, dass schädliche Einflüsse entstehen können, angewendet, so sind diese kaum zu verkennen. Der stark laugenartige Geschmack; die heftig ätzende Wirkung, die in Mundhöhle, Oesophagus, Magen, kurz, wohin die Substanz gelangte, sich sogleich fühlbar macht; die heftigen Entzündungen und Erweichungen, die sie veranlasst, und die sich bis zu Perforationen der Oesophagus- und Magenwandungen steigern können; die stark alkalische Reaction, die die Magenflüssigkeit annimmt und die wir bei den ausgespieenen oder erbrochenen Massen — falls Harn gelassen worden, bald auch in diesem — antreffen, Alles das sind Symptome, die, wo sie zusammen auftreten, kaum auf etwas anderes gedeutet werden können.

§. **530.** Eine Entscheidung, was für eine Substanz, ob Aetznatron oder Aetzkali etc. zur Vergiftung gedient, ist, da sowohl Natron wie Kali normale Bestandtheile des Thierkörpers und der meisten Nahrungsmittel ausmachen, nur durch quantitative Analyse zu erlangen. Man hat derselben nicht allein etwa vorhandene Reste der vergifteten Substanz, die erbrochenen Massen, Magenwandung und Mageninhalt, sondern auch Harn und Faeces zu unterwerfen. Ueber einige Analysen solcher Gegenstände, die zur Vergleichung eingesehen werden können, ist in Gorup-Besanez, Lehrbuch der physiol. Chemie nachzulesen.

Für die chemische Untersuchung ist Folgendes zu bemerken: Zuerst hat man sich von der Reaction des zu untersuchenden Objectes mittelst Lackmuspapier zu überzeugen. Sind feste und flüssige Stoffe gemeinschaftlich vorhanden, so kann man auch einen Theil der Flüssigkeit abfiltriren und die Reaction dieses Theiles gesondert prüfen. Noch besser ist es, statt mit Wasser zu extrahiren, durch Auskochen mit Alkohol, der sowohl Kali als Natron löst, die Extraction vorzunehmen. Will man alles Kali und Natron, d. h. die Gesammtmenge der freien und gebundenen Basen, bestimmen, so ist es rathsam, einen Theil der fraglichen Masse auszutrocknen und den trocknen Rest zu verkohlen, die Kohle mit Wasser auszulaugen, die wässrige Flüssigkeit vorläufig aufzu-

bewahren und die Kohle völlig einzuäschern. Nachdem man mit dem wässrigen Auszuge der Kohle auch noch den Aschenrückstand ausgelaugt und filtrirt hat (wobei, falls Aetzkalk als Gift angewendet wurde, sein Carbonat zum grössten Theil ungelöst zurückbleiben muss), prüft man die Reaction des Filtrates, dunstet, wenn nöthig, einen Theil der Flüssigkeit ab und stellt nun Anfragen an auf die einzelnen Stoffe, die hier vorkommen können.

§. **531.** Wäre Kali die Ursache der Vergiftung, so würde dieses folgende Reactionen, die überhaupt für die löslichen Kalisalze charakteristisch sind, liefern:

1) Ein Theil der durch Abdampfen concentrirten Flüssigkeit, mit Weinsäure im Ueberschusse versetzt, wird einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali geben. Sollte derselbe nicht sofort entstehen, so bewahrt man unter häufigem Schütteln die Flüssigkeit eine Zeit lang auf. Auch Zusatz von etwas Weingeist befördert die Abscheidung, es könnten hier aber auch fremde Stoffe gefällt werden. Hat man Weingeist angewendet, so muss man den Niederschlag abfiltriren, trocknen, glühen, um sich zu überzeugen, dass in der That ein weinsaures Salz und nicht etwa Chlornatrium oder dergl. gefällt worden. Weinsaures Salz hinterlässt nach dem Glühen kohlensaures Kali. Sollte die Flüssigkeit viel Kalk enthalten, worüber man durch den Niederschlag, den oxalsaures Ammoniak in der mit Essigsäure übersättigten Lösung hervorbringt, Gewissheit erlangt, so muss dieser zuvor durch die genannten Reagentien präcipitirt werden. Das Filtrat vom oxalsauren Salze ist zu verdunsten, zu glühen und der Rückstand wieder in Wasser zu lösen, dann erst die Probe mit Weinsäure anzustellen.

2) Ein Theil der Lösung, mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid und Alkohol versetzt, muss einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid geben. Derselbe ist in Alkohol schwer löslich, in einem Gemische von Alkohol (4 Theile) und Aether (1 Theil) fast unlöslich. Stark geglüht, hinterlässt er fein vertheiltes Platin und Chlorkalium. Wären im Untersuchungsobjecte Ammoniaksalze, so müssten auch diese zunächst durch Glühen entfernt werden. Chlorkalium in eine nicht leuchtende Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme gebracht, färbt dieselbe violett. Die violette Farbe zeigt sich namentlich schön beim Betrachten der Flamme durch ein dunkelblau gefärbtes (Kobalt-) Glas. Das spectroskopische Verhalten ist a. a. O. einzusehen.

3) Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure bringen in nicht zu verdünnten Lösungen farblose Niederschläge hervor, der der ersteren Säure ist irisirend, der der letzteren krystallinisch.

§. **532.** Die quantitative Bestimmung des Kalis wird so ausgeführt, dass man aus einer gewogenen Menge des Objectes, wie vorher beschrieben, sich das Platindoppelsalz darstellt und dieses wägt. Diese Darstellung geschieht so, dass man zu der mit Salzsäure neutralisirten Lösung einen Ueberschuss von Platinchlorid setzt (so viel, dass auch alles

Natron in die entsprechende Doppelverbindung verwandelt wird)[1]) und im Wasserbade zur Trockne bringt. Der hier bleibende Rückstand wird mit Aetheralkohol (vergl. oben) auf ein vorher bei 110° C. getrocknetes und tarirtes Filter gebracht, so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit noch gefärbt ist, bei 110° C. getrocknet und dann gewogen. 100 Theile des Niederschlages entsprechen 19,272 Theilen Kali.

§. **533.** Der Platinniederschlag kann als Corpus delicti eingeliefert werden.

§. **534.** Rubidium- und Cäsiumverbindungen theilen zwar die chemischen Reactionen des Kalis soweit, dass nur quantitative Unterschiede, hinsichtlich der Löslichkeit einzelner Salze u. s. w.[2]) neben der Spectralreaction (a. a. O.) in Betracht kommen, indessen sind jene ja so überaus kostspielig und selten zugänglich, dass sie hier übergangen werden können.

§. **535.** Natrium unterscheidet sich von Kalium durch die negativen Reactionen gegen alle die Stoffe, welche mit Kalium unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge liefern[3]). Sein saures weinsaures Salz, sein überchlorsaures und kieselfluorwasserstoffsaures Salz sind leicht löslich und sein Platindoppelchlorid ist nicht allein in Wasser, sondern auch in Alkohol und Aetheralkohol löslich. Soll Natrium constatirt werden, so genügt es darzuthun, dass der, wie oben beschrieben, dargestellte wässrige Auszug des verbrannten Objectes einen Rückstand hinterlässt, welcher kein anderes Metall enthält und der in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, diese intensiv gelb färbt. Wird mit der Flamme ein mit Quecksilberjodid roth gefärbter Gegenstand beleuchtet, so erscheint dieser heller, bei grösseren Mengen nur gelblich gefärbt.

§. **536.** Man verfährt, um die fremden Stoffe, welche etwa vorhanden sein können (Phosphorsäure, Kalk, Magnesia etc.), fortzuschaffen und zugleich eine quantitative Bestimmung vorzunehmen, folgendermaassen. Man bringt eine Lösung von Eisenchlorid zum Auszuge und fällt nach Zusatz von Chlorammonium durch Ammoniak aus der kochenden Flüssigkeit mit dem Eisenoxyde die Phosphorsäure. Aus dem Filtrate

[1]) Man erkennt dies später daran, dass die ersten Mengen des ablaufenden Aetheralkohols stark gelb gefärbt sind.

[2]) Ueber die verschiedene Löslichkeit der Platindoppelchloride des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums vergl. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, p. 62. Ueber die überchlorsauren Salze vide ebendort p. 213. Ueber die sauren weinsauren Salze ebendaselbst, Jahrg. 2, p. 70. Ueber die Alaune Chem. Centralbl. Jahrg. 10, No. 40. Ueber Wirkung von Lithium, Natrium, Kalium Rubidium, Caesium, Silber und Thallium bei direkter Injection in's Blut vergl. Blake im Journ. of Anatomy und Physiology. II. Ser., No. 12, June 1873.

[3]) Der Niederschlag, den antimonsaures Kali in nicht zu verdünnten Natronlösungen giebt, hat nur dann Werth, wenn nur Natron und Kali vorhanden waren. Darstellung des Reagens geschieht am Besten, indem man den Niederschlag, welcher beim Mischen von Antimonsuperchlorid mit Wasser entsteht, nachdem er durch Sedimentiren von fremden Stoffen getrennt worden, in Kalilauge löst.

präcipitirt oxalsaures Ammoniak den Kalk. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk wird mit Salzsäure bis zu saurer Reaction gebracht, im Platinschälchen zur Trockne verdunstet (wenn Magnesia zugegen sein sollte, unter Zusatz von gefälltem Quecksilberoxyd). Der Rückstand wird geglüht und gewogen. Man löst denselben sodann in Wasser (bleibt etwas ungelöst, so ist das als Magnesia durch Filtration abzutrennen und nach Einäscherung des Filters in Abzug zu bringen). Der Rückstand (nachdem eventuell die Magnesia[1]) abgerechnet worden) wird als ein Gemenge von Natrium- und Kaliumchlorid angesehen, das Kaliumchlorid in oben beschriebener Weise (§. 532) ermittelt (100 Kaliumplatinchlorid entsprechen 30,607 Chlorkalium) und von der Summe beider Gemengtheile abgezogen, der Rest als Chlornatrium angesehen. 100 Theile Chlornatrium entsprechen 53,022 Theilen Natron. — Das im Filtrate vom Kaliumplatinchloride vorhandene Natriumplatinchlorid kann durch Abdunsten seiner Lösung gewonnen werden (mit überschüssigem Platinchlorid gemengt). Man löst, um das Chlornatrium daraus abzuscheiden, in Wasser, bringt zum Kochen, leitet, während die Flüssigkeit auf 100° C. erhalten wird, Schwefelwasserstoff $^1/_2$ — 1 Stunde lang durch, filtrirt vom Platinniederschlage und verdunstet das Filtrat. Das hier bleibende Chlornatrium kann als Corpus delicti eingereicht werden.

§. **537.** Allerdings könnte das Gemisch von Chloriden auch Lithium enthalten, indessen würde sich dieses durch die intensiv carmoisinrothe Färbung, die es der Weingeistflamme mittheilt, leicht erkennen lassen. Vom Strontian unterscheidet es sich durch die Spectralreaction und dadurch, dass es aus verdünnten wässrigen Lösungen durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt wird. Für uns hat übrigens Lithium seiner Seltenheit halber gar keine Bedeutung.

§. **538.** Soll man bestimmen, wie viel freies Alkali (oder kohlensaures Salz) noch in einem Untersuchungsobjecte vorhanden ist, so be-

---

[1]) Auch Magnesiumverbindungen wird man mitunter bei Untersuchung der Intestina reichlich nachweisen, weil sie häufig und in grossen Dosen als Medicament benutzt werden. Vergiftungen durch Ueberdosen sind selten vorgekommen. (Einen Fall von Vergiftung mit Bittersalz erzählt Ayres im Med. u. surg. Rep. Jahrg. 1868, p. 79.) Hat man auf Magnesiumverbindungen zu prüfen, so kann man sie im Magen und im oberen Theile des Darmes wenigstens zum Theil gelöst, im unteren Theile des Darmes als Carbonat antreffen. Eine Erkennung derselben fällt nicht schwer; der Umstand, dass die mit Salmiak versetzten Lösungen durch kohlensaures Ammoniak nicht, wohl aber durch phosphorsaures Natron (krystallinisch) gefällt werden, ist besonders ins Gewicht fallend. Eine Nachweisung des Magnesiums hat übrigens, da das Element zu den normalen Körperbestandtheilen zählt, nur dann Werth, wenn sie quantitativ ausgeführt ist. Letzteres kann nach dem Einäschern und nach dem man Phosphorsäure, Eisenoxyd, Kalkerde durch essigsaures Natron, Ammoniak und Ammoniumoxalat beseitigt hat (siehe oben) durch Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia geschehen. Beim Einäschern ist einer Verflüchtigung von Chlormagnesium vorzubeugen, indem man überschüssige Soda zusetzt.

reitet man sich durch Maceration mit Wasser aus einer gewogenen Menge des Objectes einen Auszug, dessen Volum man nach dem Coliren genau feststellt. Von diesem Auszuge lässt man aus einer Bürette zu etwa 20 CC. einer titrirten Schwefelsäure (auf 1 Liter 49 Gramm Schwefelsäurehydrat) so lange fliessen, bis die Säure genau neutralisirt worden. Ist der Auszug nicht zu dunkel, so bedient man sich als Index der Lackmustinctur, mit der man die Säure deutlich roth färbt. Man lässt dann so lange von der alkalischen Flüssigkeit zu, bis eine violettblaue Färbung eingetreten, die auch nach ein bis zwei Minuten langem Stehen bleibt und durch den nächsten Tropfen der Alkalilösung in rein Blau übergeht. Ist die Flüssigkeit zu stark tingirt, so muss man den Neutralitätspunkt dadurch ermitteln, dass man von Zeit zu Zeit einen Tropfen des Gemisches auf blaues Lackmuspapier oder Curcumapapier bringt, bis dieses nicht mehr geröthet wird. Hat man kohlensaure Alkalien, so erhält man die Flüssigkeit während des Versuches im Kochen. Man kann nicht umgekehrt die Säure aus der Bürette treten lassen, weil in der alkalischen Flüssigkeit der Farbenübergang des Lackmus nicht so schnell und deutlich erfolgt. Dagegen kann man die ganze Menge des Auszuges mit bekannter Menge titrirter Schwefelsäure übersättigen und den Ueberschuss der Schwefelsäure mit Aetznatronflüssigkeit (40 Gramm Natronhydrat im Liter) zurücktitriren. Jeder CC. der Normalschwefelsäure, den man zur Sättigung verbraucht hat, entspricht 0,0562 Gramm Aetzkali, 0,040 Gramm Aetznatron, 0,0692 Gramm kohlensaurem Kali, 0,053 Gramm entwässertem kohlensaurem Natron und 0,143 Gramm krystallisirter Soda.

§. **539.** Hat man Ursache, eine Vergiftung mit Aetzkalk[1]) zu vermuthen, so ist schon vorher angegeben, wo der grösste Theil desselben zu suchen ist. Man löst den vorher beschriebenen Aschenrückstand in verdünnter Salzsäure und constatirt den Kalk durch die beim Baryum besprochenen Reactionen desselben (p. 469).

§. **540.** Da auch Kalk zu den normalen Bestandtheilen des thierischen Körpers und der meisten Nahrungsmittel zählt, so ist auch hier wieder eine quantitative Bestimmung wünschenswerth. Man äschert zu derselben eine bekannte Menge des Objectes ein, löst die Asche in Salzsäure, versetzt mit Chlorammonium und so viel Eisenchlorid, dass alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden werden kann, fällt die Flüssigkeit heiss mit Ammoniak (der Niederschlag muss von überschüssigem Eisenoxyd gelbbraun gefärbt sein), filtrirt und fällt aus dem Filtrate den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak. Den entstehenden Niederschlag von oxalsaurem Kalk lässt man 12 Stunden sedimentiren, filtrirt dann, wäscht aus und trocknet denselben. Schliesslich wird der Niederschlag vom Filter entfernt, das Filter verbrannt, seine Asche mit dem oxalsauren

[1]) Wirkungen einiger Calciumverbindungen siehe in d. Compt. rend. T. 76 (1873), p. 349 und Boehm a. a. O.

Kalk anfangs schwach, dann über dem Gebläse stark erhitzt, bis bei zwei aufeinander folgenden Wägungen des über Schwefelsäure erkalteten Tiegels keine Gewichtsdifferenz mehr beobachtet wird.

Der hier erhaltene Aetzkalk kann als Corpus delicti eingereicht werden.

§. **541.** Will man den Beweis liefern, dass das Untersuchungsobject noch ungebundenen Kalk enthält, so zieht man dasselbe mit Wasser kalt aus. Der filtrirte Auszug müsste einen Theil des allerdings schwer löslichen Giftes gelöst enthalten. Leitet man Kohlensäure ein und erhält darauf, um den Ueberschuss der letzteren zu entfernen, eine Zeit lang im Sieden, so muss der Kalk als kohlensaurer Kalk in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages (unter dem Mikroskope theilweise als Rhomboëder, theilweise als Arragonitform erkennbar) präcipitirt werden. Derselbe kann in Salzsäure gelöst und dann zu den Identitätsreactionen angewendet werden.

§. **542.** Ich will hier noch einmal darauf hinweisen, dass alle diese Bestimmungen des Kalis, Natrons und Kalks nur bedingten Werth haben, insofern als sie den Beweis liefern können, dass mehr von diesen Substanzen im Untersuchungsobjecte enthalten ist, als dieses im normalen Zustande enthalten dürfte. Immer kann einem solchen Nachweise nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn sonstige Symptome beobachtet worden, durch die eine Vergiftung mit ätzenden Stoffen wahrscheinlich wird. Fehlen diese, so muss die Frage besonders ins Auge gefasst werden, ob nicht etwa zufällig die gefundene Substanz in das Object gelangt sei. Dann sind der Eventualitäten so viele, dass ein geschickter Vertheidiger wohl immer Mittel finden wird, den Urtheilsspruch nach seinem Sinne zu leiten.

Ich habe für den Nachweis einer Vergiftung mit ätzenden Alkalien (oder Erdalkalien) besonders Gewicht auf das Vorhandensein alkalischer Reaction im Untersuchungsobjecte gelegt, muss hier aber bemerken, dass man nicht überall dieselbe antreffen wird. Ist z. B. der Mageninhalt eines durch die hier vorliegenden Stoffe Vergifteten zu untersuchen, dann könnte zunächst schon ein Theil des Giftes durch die Säure des Magensaftes neutralisirt worden, ein anderer Theil desselben durch Erbrechen entfernt, oder resorbirt worden sein. Endlich könnte, da der tödliche Ausgang einer solchen Vergiftung nicht sofort, sondern erst nach Stunden oder Tagen eintritt, auch der etwa noch bleibende Rest Gelegenheit finden, sich zu neutralisiren. Andererseits könnte eine alkalisch reagirende Substanz auch kurz vor dem Tode in anderer Absicht in den Körper gelangt sein. Man könnte, um ein Beispiel für viele zu nennen, um Brechreiz zu erzeugen, starkes Seifenwasser gereicht haben.

§. **543.** Das Aetzkali (Kalihydrat, Kali causticum seu hydricum) ist eine farblose, geschmolzen strahlig oder körnig krystallinische Substanz, sehr hygroskopisch und fast in allen Verhältnissen in Wasser löslich (Lixivium s. Liquor kali caustici). Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich mitunter in tafel-

förmigen Krystallen mit 4 Atomen Krystallwasser aus. Die Lösung schmeckt äusserst laugenhaft, reagirt stark alkalisch, greift Glas- und Thongefässe an und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Auch Alkohol löst es in reichlicher Menge auf (Tinctura kalina). Letztere Lösung wird beim Stehen bald braungelb und scheidet einen harzigen Absatz (Aldehydharz) aus. In der Medicin wird häufig das in Stängelchenform ausgegossene Kali benutzt (Kali causticum in baculis), auch Gemenge von Kali mit Kalk (Causticum viennense). Ist Kalihydrat kohlensäurefrei, so darf es in Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag geben, muss aber in Quecksilberchloridlösung gelben, in Silbernitratlösung braunen Niederschlag hervorbringen, die beide in einem Ueberschusse desselben nicht merklich gelöst werden.

Das Aetznatron (Natronhydrat, Natrum causticum seu hydricum) stimmt fast in allen genannten Eigenschaften mit dem vorigen überein, ist aber, wo es in grösseren Mengen dargestellt worden (Seifenstein des Handels etc.) grobblättrig krystallinisch. Es zerfliesst an der Luft anfangs wie Kali, nimmt wie dieses Kohlensäure auf und scheidet dann Krystalle von kohlensaurem Natron aus.

Aetzkalk (Calcaria s. Calx caustica s. viva) ist weiss, er bildet meist compacte Stücke, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und dann zu staubförmigem Pulver zerfallen. Nachdem er sich zuvor hydratisirt hat, ist er in 738 Theilen kaltem Wasser (von 15°), in 1270 Theilen siedendem Wasser löslich. Die Lösung (Aqua Calcis) schmeckt laugenhaft, reagirt alkalisch, sie trübt sich an der Luft, indem sie, ebenso wie die trockne Substanz, aus der Luft Kohlensäure anzieht; beim Verdunsten im Vacuum hinterlässt die klare Lösung hexagonale Tafeln von Kalkhydrat. Zuckerlösungen, auch Glycerin lösen reichlicher als Wasser (Zuckerkalk etc.). In Alkohol ist der Aetzkalk unlöslich und unterscheidet sich dadurch vom Aetzbaryt. In der Weissglühhitze schmilzt er noch nicht. Von der Magnesia, die als Purgirmittel oder Antidot in den Körper gelangt sein könnte, unterscheidet er sich durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und dadurch, dass diese durch Salzsäure gelöst (Ueberschuss der Säure zu vermeiden), aus mit Chlorammonium versetzter Lösung durch oxalsaures Ammoniak nicht gefällt wird, während unter ähnlichen Umständen Kalk niederfällt. Auch aus einer Lösung in Essigsäure, die überschüssige Säure enthält, wird Kalk durch das genannte Reagens gefällt, Magnesia nicht. Kalkwasser muss in Quecksilberoxydlösungen gelben, in Silberlösungen braunen Niederschlag hervorbringen.

§. 544. Das von den Alkalien Gesagte gilt auch im Allgemeinen von den kohlensauren Salzen derselben, nur dass diese bedeutend schwächer ätzend wirken. Ihre Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure, die leicht von anderen stärkeren ausgetrieben wird. Wir haben deshalb nicht immer, wo wir keine Kohlensäure finden, zu zweifeln, dass kohlensaures Salz vorhanden war, aber auch nicht immer, wo wir kohlensaure Alkalien antreffen, anzunehmen, dass das Alkali als Carbonat angewendet worden. Da die Alkalicarbonate in Weingeist schwer löslich sind, muss man bei ihrer Extraction diese Flüssigkeit vermeiden.

§. 545. Das kohlensaure Kali (Pottasche, Kali carbonicum, Cineres clavellati) wird in der Praxis in mehr oder minder reiner Form angewendet. Das reinste Salz, wie es jetzt z. B. aus dem Stassfurter Chlorkalium, oder durch Verbrennen von Weinstein (K. carb. e tartaro) dargestellt wird, ist farblos, pulverig, hygroskopisch, an der Luft zerfliessend. Seine concentrirten Lösungen liefern es mitunter als krystallinischen Absatz mit 2 Atomen Krystallwasser. Die Lösungen schmecken laugenhaft, reagiren alkalisch, sie erzeugen in Kalk- und Barytwasser, in Bittersalzlösung und in Silberlösung weisse Niederschläge, brausen mit Säuren auf. Einen Gehalt des Aetzkalis und Aetznatrons an den

entsprechenden kohlensauren Salzen erkennt man an den Niederschlägen, die die fragliche Substanz in Barytwasser hervorbringen muss. Absoluter Weingeist löst das kohlensaure Kali nicht. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, bei sehr hoher Temperatur ist es flüchtig, ohne vorher Kohlensäure zu entlassen.

Das kohlensaure Natron (Soda, Natrum carbonicum) krystallisirt in farblosen zwei- und eingliedrigen Krystallen mit 10 Atomen Krystallwasser, die nicht zerfliesslich sind, schon beim Aufbewahren an der Luft unter Abgabe von Wasser verwittern, erhitzt, im Krystallwasser schmelzen und endlich dasselbe vollständig entlassen. Bei 0° sind sie in etwa 5 Theilen Wasser löslich, bei 104,6° in etwa 0,23. Die Lösung zeigt im Allgemeinen Geschmack und Reactionen, wie sie beim vorigen Salze angegeben worden. Auch die Soda ist in absolutem Alkohol fast unlöslich.

§. 546. Die sauren kohlensauren Salze der Alkalimetalle sind weit weniger ätzend als die neutralen, sie werden selbst in grösseren Dosen ohne Schaden ertragen und bekanntlich häufig medicinisch angewendet. Abgeschieden werden sie wie die vorigen; sie sind in Wasser nicht so leicht löslich als das entsprechende neutrale Carbonat. Schon beim Kochen der ebenfalls alkalisch reagirenden und fast nur salzig schmeckenden wässrigen Lösung, leicht beim Erhitzen des trocknen Salzes wandeln sie sich unter Abgabe von Kohlensäure ganz oder theilweise in neutrales Salz um. In Alkohol sind sie schwer löslich. Das saure Kalisalz unterscheidet sich vom neutralen dadurch, dass es luftbeständige Krystalle bildet. Das Natronsalz ist erst in etwa 11 Theilen kaltem Wasser löslich. Beide geben, wenn sie rein sind, in Bittersalzlösung keinen Niederschlag.

§. 547. Am leichtesten wird es verhältnissmässig sein, eine durch Missgriff etc. entstandene Vergiftung mit basisch kieselsaurem Alkali[1]) nachzuweisen. Die geringe Verwandtschaft, die die Kieselsäure unter solchen Umständen hat, bürgt dafür, dass sie leicht aus ihrer Verbindung abgeschieden werde, ihr colloidaler Charakter, ihre grosse Neigung, sich an feste Stoffe anzulegen, aber dafür, dass sie nur äusserst langsam resorbirt oder fortgeführt werde. Die Asche einer Wasserglas haltenden Substanz muss, mit Salzsäure befeuchtet und geglüht, dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Kieselsäure als in Wasser und Säure unlöslichen, farblosen, feuerbeständigen Rückstand liefern. Auch hier bleibt allerdings der Einwurf, dass wir mit unserer Nahrung, namentlich der pflanzlichen, wenn auch meistens nur kleine Mengen Kieselsäure aufnehmen.

§. 548. Die Sulfurete der Alkalien und das zum Enthaaren von Fellen gebrauchte Schwefelcalcium sind in Wasser löslich und können durch dieses aus dem Untersuchungsobjecte ausgezogen werden. Doch ist zu beachten, dass, da die löslichen Sulfurete, wie es mir scheint, noch weniger Diffusionsvermögen als die Alkalihydrate besitzen, bei Anstellung eines dialytischen Abscheidungsversuches wenigstens, nur sehr

---

[1]) Natronwasserglas als Antisepticum vergl. Rabuteau und Papillon, sowie Picot in den Compt. rend. T. 75.

langsam grössere Mengen ins Diffusat übergehen werden. Ihre Lösungen werden meistens, wenn es Polysulfurete sind, von vorne herein, wenn Monosulfurete oder Sulfhydrate, nach einigem Stehen gelb. Diese Lösungen werden mit Nitroprussidnatrium schön blauviolett. Bleizucker, Kupfervitriol, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid präcipitiren aus ihr schwarze oder doch bald schwarz werdende Schwefelmetalle. Salzsäure entwickelt aus ihnen Schwefelwasserstoff, indem bei den Polysulfureten zugleich eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel entsteht.

Will man die Basis eines solchen Sulfuretes qualitativ und quantitativ bestimmen, so muss man vorher durch Eindampfen mit Salzsäure das Chlorid derselben darstellen.

Von den unterchlorigsauren Salzen des Kalis, Natrons, Kalks war beim Chlor die Rede (p. 88).

B. Säuren.

Allgemeine Bemerkungen.

§. 549. Ueber die in vorliegender Gruppe vereinigten Substanzen lässt sich kaum etwas Allgemeines sagen. Ein Theil von ihnen, die gewöhnlichen Mineralsäuren, z. B. Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure, ferner die Essigsäure, können nur dann als gesundheitsgefährlich bezeichnet werden, wenn sie in concentrirtester Form vorliegen. Sie wirken dann stark corrodirend[1]). In verdünnten Lösungen werden sie oft selbst in grösserer Menge ertragen und ihre neutralen Salze mit solchen Basen, die nicht an sich schädlich sind, können ebenfalls in nicht geringen Gaben ohne Nachtheil gereicht werden. Nur die sauren Salze wirken durch ihre Acidität mitunter nachtheilig. Ein anderer Theil der hier zu besprechenden Säuren kann in kleineren Dosen selbst als reine Säure, ebenso in Lösungen und in Form der Salze mit unschädlichen Basen in den Körper gebracht werden, ohne dass Vergiftungserscheinungen eintreten (Weinsäure, Citronensäure). Für die Gesundheit werden sie erst dann nachtheilig, wenn grosse Quantitäten der reinen Säure oder einzelner ihrer sauren Salze auf einmal in den Körper gelangen. Diese beiden Klassen von Säuren interessiren uns namentlich auch insofern, als sie häufig mit giftigen Basen vereinigt in das Object einer gerichtlich-chemischen Untersuchung gelangen und dann ihre Nachweisung neben der der Base, welcher die Vergiftung zugeschrieben werden muss, wichtig werden kann. Von letzterem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich auch die Mekonsäure aufgenommen; die Alkaloide des Opiums finden sich in diesem meistens an sie gebunden.

Den bezeichneten Säuren gegenüber lässt sich nun eine andere Gruppe solcher aufstellen, die selbst schon in kleinen Dosen und in

---

1) Vergl. Gruber „Ueber die Mineralsäurevergiftung“, Berlin 1870 und Nager im Arch. f. Heilkunde, Jahrg. 1872, p. 231.

grosser Verdünnung stark giftig wirken, die auch ihre Wirkung noch dort äussern, wo man sie in Form von löslichen Salzen anwendet. Zu ihnen rechne ich die Oxalsäure und die Pikrinsäure.

§. **550.** Wir wollen zunächst auf eine Besprechung der stärkeren Mineralsäuren eingehen. Absichtliche oder zufällige Vergiftungen mit diesen, namentlich mit **Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure** sind um so weniger selten, als alle diese Substanzen, ihrer mannigfachen Anwendung in der Technik halber, dem Publicum leicht zugänglich sind.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure.

§. **551.** Fassen wir die Wirkung der drei oben genannten Säuren ins Auge, so müssen wir, wie bei den ätzenden Alkalien, auch hier zugeben, dass, falls der Verlauf einer Vergiftung mit ihnen überhaupt zur Beobachtung kommt, es in den wenigsten Fällen Schwierigkeit haben wird, die richtige Diagnose zu stellen. Schon die Symptome, welche der Einführung des Giftes in den Körper folgen, die heftig ätzende Wirkung auf die getroffenen Schleimhäute, die Entzündungserscheinungen, die dieselbe zur Folge hat, sind so charakteristisch, dass sie wohl kaum missdeutet werden können. Bei Leichen solcher Personen, die vor dem Tode nicht beobachtet werden konnten, werden ebenfalls die Veränderungen in den Schleimhäuten des Mundes, Oesophagus, Magens (mitunter der Luftwege) kaum einen Zweifel übrig lassen, falls nur überhaupt diese Organe noch nicht zu weit in Fäulniss übergegangen sind. Im letzteren Falle dürfte es allerdings unmöglich sein, die Vergiftung mit Evidenz darzuthun. Im Allgemeinen wird man bei Vergiftung mit ätzenden Mineralsäuren die berührten Schleimhäute blass, mit geronnenen Schleimmassen bedeckt, die darunter gelegenen Stellen mit dunklem geronnenen Blute überfüllt, stellenweise mit Ekchymosen versehen, hie und da selbst wohl brandig oder perforirt finden[1]). Bei Vergiftungen mit Schwefelsäure gesellen sich dann auch wohl noch schwärzliche Flecken an den betroffenen Stellen hinzu, während die Salpetersäure wiederum, wenigstens mitunter, die gelben Färbungen hervorbringt, die wir auch bei Einwirkung dieser Säure auf die Haut etc. entstehen sehen.

§. **552.** Alle diese drei Säuren werden sehr leicht resorbirt und da bei einer Vergiftung mit ihnen der Tod meist erst nach Verlauf eines oder selbst mehrerer Tage erfolgt, so ist es nicht immer vorauszusagen, ob man im Tractus intestinalis noch so viel der freien Säure chemisch nachweisen kann[2]), dass darauf hin die Vergiftung als constatirt angesehen werden könnte. Diese Säuren diffundiren sehr schnell durch thierische Membran und werden auch im thierischen Körper durch basische

---

[1]) Stevenson in Guy's Hosp. Rep. T. 17, p. 233 (1872).

[2]) Vergl. z. B. Otto in Caspar's Vierteljahrschr. II. 2, p. 361; ferner Buchner im Rep. f. Pharm. Bd. 15, p. 241.

Stoffe möglichst schnell und vollständig neutralisirt. Dagegen wird man, falls Harn abgesondert worden, in diesem eine beträchtliche Häufung der betreffenden Säure oder vielmehr ihrer Salze nicht vermissen[1]). Es ist hiebei nur zu beachten, dass sowohl Sulfate als Chloride zu den normalen Harnbestandtheilen gehören und mitunter auch Nitrate sich im Harne, ohne dass an eine Vergiftung gedacht werden kann, finden. Auch durch reichlichere Zufuhr ihrer Salze (Glaubersalz, Bittersalz, salpetersaures Kali und Natron als Arzneimittel) kann die vermehrte Absonderung der betreffenden Säure bedingt sein. Dass auch diejenigen Massen, die der Patient unmittelbar nach der Vergiftung ausgespieen, die blutigen Substanzen, die derselbe nach einiger Zeit erbrechen wird, besondere Beachtung des Chemikers verdienen, liegt auf der Hand.

§. **553.** Es wird bei der Untersuchung dieser Massen, sowie der des Magen- und Darminhaltes zunächst schon die stark saure Reaction auf den rechten Weg leiten. Fehlt sie, und weisen nicht andere Umstände deutlich auf Vergiftung mit Säuren hin, so braucht man die hier zusammengestellten Mineralsäuren nicht weiter zu berücksichtigen. Man wird bei der Untersuchung auf die Säuren meist auch nur direkte Prüfungen zu unternehmen brauchen, die man mit dem Wasserextracte oder ohne Weiteres mit dem abfiltrirten wässrigen Theile des Objectes anstellt, um zu einer vorläufigen Entscheidung zu gelangen. Allerdings muss auch hier schon zugestanden werden, dass der Körper in normalem Zustande alle diese drei Säuren enthalten kann, aber die grosse Menge derselben, die man so findet, wird kaum einen Zweifel darüber aufkommen lassen, ob hier das Normale überschritten sei. Jedenfalls bleibt bei solcher Frage immer noch der Recours an quantitative Bestimmungen.

§. **554.** Soll von Anfang an wenigstens der grössere Theil der in Form von Salzen vorhandenen Säure ausgeschlossen werden, so digerirt man die verkleinerten Massen bei etwa 50—60° C. unter Zusatz von so viel absolutem Alkohol, dass die Flüssigkeit mindestens die Stärke eines 75 % Weingeistes hat. Man filtrirt nach einiger Zeit, neutralisirt das Filtrat genau mit reinem Kali und verdunstet zur Trockne. Der Rückstand könnte dann auf die erwartete Säure geprüft werden. Dieser Weg würde ausser für die Ermittelung der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, auch für die der Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure Empfehlung verdienen. Nur in Betreff der Salpetersäure ist nicht zu vergessen, dass dieselbe schon in ziemlich verdünntem Zustande auf Alkohol oxydirend einwirkt. Es dürfte jedenfalls die Extraction nicht zu lange andauern und, wo Salpetersäure zu erwarten ist, bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen sein.

---

[1]) Ueber den Uebergang der Schwefelsäure in den Harn siehe die gleichlautende Dissertation von Sick, Tübingen 1859. Ueber die Abscheidung der Salpetersäure durch den Harn vergl. u. A. Schulze „Die gasvolumetrische Analyse“, Rostock 1864. Stiller, p. 33.

Roussin meint, dass es unstatthaft sei, zur Aufsuchung freier Schwefelsäure im Mageninhalte etc. eine Extraction derselben mit Weingeist vorzunehmen, weil dabei Aetherschwefelsäure entstehen könne, die nicht mehr durch Barytsalze gefällt wird und demnach einen Theil der Schwefelsäure der Beobachtung entziehe. Ich kann diese Ansicht nicht theilen. Aetherschwefelsäure bildet sich nur, wo concentrirte Schwefelsäure mit starkem Weingeist in den zur Entstehung nöthigen Proportionen zusammen kommt. Wo haben wir aber zunächst in einem uns zur Untersuchung anvertrauten Mageninhalte oder Erbrochenen noch das concentrirte Schwefelsäurehydrat und wo werden wir bei der Extraction nur so wenig Alkohol (auf 3 Theile Säure etwa 2 Theile absoluten Weingeist) benutzen, dass gerade die für das Entstehen der Aetherschwefelsäure richtigen Verhältnisse entstehen? — Um dem von ihm angenommenem Uebelstande vorzubeugen, hat Roussin ein ganz neues Verfahren erdacht, durch welches er die freie Schwefelsäure in solchen Objecten ermitteln will. Er digerirt die letzteren mit Wasser, filtrirt und versetzt den Auszug mit soviel Chininhydrat, bis die freie Säure vollkommen gesättigt worden, dampft dann im Wasserbade zu halbflüssigem Extract ein. Letzteres wird mehrmals hintereinander mit absolutem Alkohol ausgezogen, die vereinigten Auszüge werden filtrirt und wieder verdunstet, der Verdunstungsrückstand in siedendem Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum präcipitirt.

Auch für die Salpetersäure hat Roussin[1]) ein ähnliches Verfahren empfohlen. Das salpetersaure Chinin soll daran erkennbar sein, dass es beim Eindampfen seiner Lösung bis auf einem gewissen Punkt (welchen?) in Form öliger Tropfen hinterbleibt, die unter Wasser innerhalb einiger Tage krystallinisch werden. Durch Kalihydrat fällt er aus der Lösung des Salzes Chininhydrat und erhält salpetersaures Kali. Hier sind übrigens die Chancen dafür, dass wirklich nur die Salpetersäure gefunden wird, welche das Object unverbunden enthielt, minder gut. Auch das Ammonium, das Calcium- und Magnesiumnitrat werden von Alkohol aufgenommen und selbst das Natriumnitrat ist in ihm nicht unlöslich.

Um zu untersuchen, ob eine Flüssigkeit noch freie Salzsäure enthält, theilt Roussin[2]) sein Object in zwei gleiche Theile; neutralisirt den einen mit reiner Soda und lässt den andern ungesättigt. Er trocknet dann jede Portion gesondert aus und verbrennt sie. In den Wasserauszügen beider Glührückstände wird dann, nachdem man sie mit Salpetersäure sauer gemacht hat, die Chlorbestimmung durch Silbersalpeter vorgenommen. Hat die mit Soda gesättigt gewesene Probe ein Plus an Chlor ergeben, so ist nach Roussin dieses auf freie Salzsäure überzurechnen. Wenn aber ein Untersuchungsobject Chlorammonium oder Verbindungen der Salzsäure mit flüchtigen organischen Basen enthält,

1) A. a. O., p. 121.
2) A. a. O., p. 127.

müssten auch diese Chlornatrium liefern und in der mit Soda behandelten Probe ein Plus von Chlor hervorbringen[1]). Neuerdings hat Rabuteau das Verfahren insofern modificirt als er statt des Weingeistes zur Extraction der Chininsalze Amylalkohol anwendet.

Vor allen kommt es darauf an zu erfahren, ob in den mit Wasser oder Alkohol besorgten Auszügen die vorhandene saure Reaction in der That durch freie Mineralsäuren oder durch organische Säuren resp. saure Salze bedingt sei.

Man kann zur Lösung dieser Frage 1) des ungleichen Verhaltens der verschiedenen Körper gegen das sogenannte Methylviolett benutzen. Werden einige Tropfen einer alkoholischen Lösung der letztbezeichneten Substanz in reines Wasser gegossen, so wird die Mischung violett. Eine geringe Menge freier Mineralsäuren wandelt dann dieselbe in Blau bis Graublau um (Grenze der Empfindlichkeit etwa bei 0,0025 Gramm Schwefelsäurehydrat in 10 CC. Flüssigkeit). Salz- und Salpetersäure wirken wie Schwefelsäure, Essigsäure und andere organische Säuren reagiren nicht auf Methylviolett, so dass man dasselbe benutzen kann, um in Essigsorten freie Mineralsäuren nachzuweisen. Saure Sulfate, Phosphate, Tartrate, Citrate reagiren ebenfalls nicht auf Methylviolett.

Es lässt sich ferner 2) zum bezeichneten Zweck nach Mohr der Umstand verwerthen, dass Mischungen von reinem essigsauren Eisenoxyd und Rhodankalium mit viel Wasser erst bei Gegenwart einer Spur freier Mineralsäure (nicht freier Essig-, Wein- oder Citronensäure) die blutrothe Färbung annehmen, dass 3) eine Mischung von reinem essigsauren Eisenoxyd, Jodkalium, Kleister und viel Wasser nur bei Gegenwart freier Mineralsäure gebläuet wird. Auch der Umstand, dass die Fällung von

---

[1]) In der französischen Uebersetzung dieses Buches monirt mir Ritter, dass auch das von mir empfohlene Verfahren der Alkoholextraction nicht nur die freie Säure, sondern auch einige Salze in Lösung bringen kann. Ich gebe ihm hierin vollkommen Recht, bemerke aber, dass ich den Abschnitt mit dem Zugeständniss eingeleitet habe, es werde so nur der grössere Theil der Salze ausgeschlossen. Ferner darf nicht übersehen werden, dass ich die ganze Untersuchung nur für den Fall anempfehle, dass Vergiftungssymptome constatirt sind, welche auf die Benutzung starker Säuren hinweisen, und dass die Objecte der Analyse stark saure Reaction haben. Wie sehr ich davon überzeugt bin, dass das Verfahren selbst nicht völlig ausreicht, geht noch daraus hervor, dass ich bei jeder der drei Säuren ausdrücklich anempfehle (auch schon in der ersten Auflage und der französischen Uebersetzung) die ungesättigte Quantität derselben durch Titriren festzustellen.

Ritter empfiehlt an Stelle des obigen Verfahrens ein von Roussin aufgestelltes, bei welchem der flüssige Antheil des Objectes nebst Waschwasser in einer mit Vorlage versehenen Retorte bei 110^0 ausgetrocknet werden soll. Salpetersäure soll gegen Ende des Processes rothe Dämpfe entwickeln und einen gelben Rückstand hinterlassen, in welchem sie durch Eisenvitriol und Schwefelsäure erkannt werden kann. Schwefelsäure soll ins Destillat schweflige Säure geben und einen schwarzen Rückstand hinterlassen, Salzsäure im Destillate durch Silbersalpeter nachgewiesen werden. Ich kann es dem Leser überlassen, sich über diese Vorschläge ein Urtheil zu bilden.

Calciumoxalat (aus aequiv. Mengen von neutralem Kaliumoxalat und Chlorcalcium) bei Gegenwart von Mineralsäuren verhindert ist, lässt sich, wenn etwas mehr Säure vorhanden ist, ausnutzen.

Um freie Schwefelsäure wahrscheinlich zu machen, könnte man auch etwas des fraglichen Auszuges in Filtrirpapier aufsaugen und letzteres im Trockenapparate trocknen. Es muss schwarz und brüchig werden. Auch bei Gegenwart freier Salzsäure würde es brüchig und stellenweise schwarz werden.

§. **555.** Die **Schwefelsäure** (Vitriolöl, Acidum sulfuricum) ist dem Publicum besonders als englisches und als nordhäuser Vitriolöl zugänglich. Beide sind, wenn sie rein, farblos, werden aber leicht durch zufällig hineingelangte organische Stoffe braun gefärbt. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, beide werden gegen 0° krystallinisch. Das nordhäuser Vitriolöl raucht an der Luft und entlässt bei wenig erhöhter Temperatur Anhydrid, indem normales Hydrat hinterbleibt. Die englische Schwefelsäure, welche das normale Hydrat darstellt, ist geruchlos, sie destillirt bei 326°. Das spec. Gew. der englischen Säure ist gleich 1,8426, doch findet sie sich im Handel auch wohl mit etwas niedrigerem spec. Gew.; nordhäuser Säure hat ein höheres spec. Gew., mitunter bis fast 1,9. Schwefelsäure mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen unter starker Wärmeentwickelung. Aus feuchter Luft zieht sie Wasser an. Beim Mischen mit Eis wird viel Wärme gebunden.

Mit den Alkalien und dem Ammoniak liefert Schwefelsäure neutrale und saure Salze, die in Wasser löslich sind. Mit dem Kalk, Baryt, Strontian sind vorzugsweise neutrale Salze dargestellt, die in Wasser schwer löslich sind; auch das Bleisalz, das Silber- und die Quecksilbersalze sind schwer löslich. Das Quecksilberoxydsalz zersetzt sich mit Wasser leicht zu gelb gefärbtem basischem Sulfate. Ueber die wichtigeren Salze der Schwefelsäure ist bereits die Rede gewesen. (Gehalt der käuflichen Schwefelsäure an Arsen, Blei.)

Mit einer Flüssigkeit, in welcher man Schwefelsäure vermuthet, sind folgende Identitätsreactionen anzustellen, die auch für den Fall zu nennen sind, dass man die in Wasser löslichen schwefelsauren Salze einer der früher genannten Basen constatiren will.

1) Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt geben in der wässrigen Lösung der Säure und ihrer Salze Niederschläge, die in verdünnter Salz- oder Salpetersäure fast unlöslich sind.

2) Essigsaures Bleioxyd giebt einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag, der in kochender Salz- und Salpetersäure löslich ist.

3) Schwefelsaure Salze (man kann dazu den Barytniederschlag verwenden) mit etwas Soda und Kohle gemengt, geben nach dem Glühen des Gemenges bei Luftabschluss einen Rückstand, der, auf einer blanken Silbermünze mit Wasser zusammengebracht, einen schwarzen Flecken hervorbringt. Der wässrige Auszug dieses Glüh-Rückstandes wird von Bleizuckerlösung schwarz präcipitirt, von einer Lösung des Nitroprussidnatriums violettblau gefärbt.

§. **556.** Einige Male sind auch Vergiftungen mit Indigschwefelsäure vorgekommen[1]). Diese letztere wird bekanntlich durch Lösen von

---

[1]) Vergl. Diakonow in d. Med. chem. Unters. H. 2, p. 245.

Indigo in concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Sie wirkt in concentrirter Form wie die Schwefelsäure, von der sie sich durch die blaue Farbe und ihre Mono-valenz unterscheidet. Sie ist im Körper ziemlich weit zu verfolgen. Ein Theil geht sogar, nur neutralisirt, durch den Darm. Von einem anderen Theile wird das Indigblau zu Indigweiss reducirt und gelangt als solches in den Harn. Sollte es gelingen, einen Theil der Indigschwefelsäure oder ihrer Salze durch Extraction der Organe wieder zu gewinnen, so kann sie als solche durch das Verhalten gegen Salpetersäure, welche gelbrothes Isatin liefert und durch ihr Verhalten gegen Reductionsmittel (Traubenzucker und Kali), welche entfärben, dargethan werden. Will man die Schwefelsäure in der Verbindung durch Chlorbaryum constatiren, so muss zunächst durch Oxydation das Indigblau zerstört werden.

§. 557. Will man den Schwefelsäuregehalt des Objectes quantitativ ermitteln, dann empfiehlt es sich, eine gewogene Menge desselben mit Soda zu sättigen, unter Zusatz von so viel reinem Salpeter, als zur Zerstörung der organischen Substanzen voraussichtlich erforderlich sein wird, auszutrocknen, die trockne Masse zu verpuffen. Den Rückstand kocht man mit verdünnter Salpetersäure aus und fällt aus der warmen filtrirten Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Der schwefelsaure Baryt wird nach einigen Stunden, nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, abfiltrirt, ausgewaschen, das Filter mit dem Niederschlage getrocknet, dann der Niederschlag abgenommen, das Filter für sich eingeäschert, endlich der Niederschlag der Asche zugemischt, mit ihr unter Zusatz von einigen Tropfen starker Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Das Gewicht des Niederschlages mit 0,34307 multiplicirt giebt die Menge der vorhandenen Schwefelsäure. Diese Bestimmung liefert die Summe der freien, wie der bereits neutralisirten und derjenigen Schwefelsäure, die das Object als solches bereits besitzt. Es muss davon die letztere Menge annähernd in Abrechnung gebracht werden.

§. 558. Soll ermittelt werden, wie viel freie Säure noch in einem solchen Objecte ist, so macerirt man einen gewogenen Theil desselben mit destillirtem Wasser oder mit Alkohol, colirt nach einiger Zeit und bestimmt die Acidität mit einer titrirten Natronlauge. Jeder Cubikcentimeter einer Normalnatronlauge, wie man sie gewöhnlich in den Laboratorien vorräthig hat (mit 40 Gramm Natronhydrat in 1000 CC.), entspricht 0,049 Grm. Schwefelsäurehydrat. Ist der Wasserauszug hell, so kann man als Index Lackmustinctur zu demselben setzen und so lange Natronlauge zufügen, bis die bekannte rothblaue Farbennuance eintritt. Bei gefärbten Flüssigkeiten muss man mittelst Lackmuspapier die geschehene Sättigung ermitteln. — Jedenfalls ist übrigens hierbei nicht zu vergessen, dass so die Summe aller freien Säuren ermittelt wird, und dass diejenigen freien Säuren, die ein solches Object im normalen Zustande besitzen kann, ebenfalls annäherungsweise in Abzug zu bringen sind.

§. **559.** Eine Probe des dargestellten schwefelsauren Baryts kann als Corpus delicti vorgelegt werden.

§. **560.** Vergiftung mit **Salpetersäure** (Scheidewasser, Acidum nitricum s. azoticum, Spiritus nitri, Aqua fortis) ist meistens mit grösserer Sicherheit als die mittelst Schwefelsäure ausgeführte nachzuweisen. Die gelbe Färbung, die Salpetersäure den Albuminaten ertheilt, ist so eclatant, dass kaum ein Zweifel übrig bleibt. Dieselbe wird sich namentlich an den Lippen, an den Stellen des Gesichtes, an die zufällig ein Tropfen der Säure (etwa beim Ausspeien oder Husten) gekommen ist, erkennen lassen. An den inneren Körpertheilen, die von dieser Säure betroffen sind, hat man bei der Section mitunter die Färbung nur undeutlich gesehen[1]). Salpetersäure ist in vielen Gegenständen, die als Object forensisch chemischer Untersuchungen vorkommen (Erbrochenes, Mageninhalt, Wandungen des Oesophagus, Magens und Darmes, Blut, Harn) für gewöhnlich in so geringer Menge vorhanden, dass diese vernachlässigt werden können.

§. **561.** Auch um diese Säure weiter zu constatiren, bedient man sich eines wässrigen oder alkoholischen Auszuges aus dem Objecte, den man durch Austrocknen unter Zusatz von Alkali concentrirt (§. 554).

§. **562.** Die concentrirte Salpetersäure ist farblos, flüssig, und wird bei 40° krystallinisch. Sie ist ätzend sauer, raucht an der Luft, siedet bei + 86°, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Ihr spec. Gew. ist = 1,54. Die officinelle Säure und das Scheidewasser des Handels entsprechen nicht der concentrirtesten Säure. Erstere hat ein spec. Gew. = 1,2 was 32,5 % reinem Hydrat entspricht, letzteres zeigt ein spec. Gew. bis 1,3.

Die meisten Basen verbinden sich mit der Salpetersäure nur zu neutralen oder basischen Salzen, die Mehrzahl der ersteren ist in Wasser leicht löslich.

Die Reactionen können direkt mit dem nach §. 561 (§. 554) dargestellten Rückstande vorgenommen werden.

1) Eine Probe dieses Rückstandes wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit metallischem Kupfer und concentrirter reiner Schwefelsäure (etwa ein der wässrigen Lösung gleiches Volum) versetzt. Salpetersäure muss sich durch die sich entwickelnden, an der Luft roth werdenden Dämpfe (Stickoxyd — Untersalpetersäure) verrathen.

2) Ein anderer Theil des Rückstandes wird in eine geringe Menge reiner Eisenvitriollösung gebracht und diese über concentrirter Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten muss tiefbraune Färbung eintreten. Doch muss man einen Gegenversuch mit einer Lösung des Rückstandes in reinem Wasser anstellen, ob nicht durch Schwefelsäure allein im Rückstande vorhandene organische Stoffe braun gefärbt werden. Grössere Mengen von Salpetersäure verrathen sich übrigens auch hier durch die rothen Dämpfe.

---

[1]) Vergl. Pharmaceutic. Journ. and Trans. Jahrg. 1870, Decemb., p. 456, Journ. de Chim. méd. Jahrg. 1868, p. 427.

3) Ein dritter Theil des Auszuges wird mit reinem Aetznatron im bedeutenden Ueberschusse versetzt und zur Trockne gebracht (um vorhandene Ammoniaksalze zu zerstören und Stoffe, die mit Natron Ammoniak liefern, unwirksam zu machen. Sind vom letzteren grössere Mengen vorhanden, so muss der Rückstand wieder befeuchtet, dann wieder ausgetrocknet und dies so oft wiederholt werden, bis keine Ammoniakentwickelung mehr bemerkbar), der Rückstand wieder in 3 — 4 Theilen Wasser gelöst, mit platinirtem Zink[1]) oder besser Aluminiumpulver erwärmt. Salpetersäure muss unter diesen Bedingungen zu Ammoniak umgewandelt werden, das, wo viel vorhanden, schon durch seinen Geruch, durch die Nebel, die ein mit concentrirter Salzsäure benetzter Glasstab erzeugt, durch die alkalische Reaction, die es auf feuchtes rothes Lackmuspapier ausübt, erkannt werden kann und in den kleinsten Mengen durch Hämatoxylinpapier (vergl. §. 24) constatirt wird.

4) Eine Probe kann, wenn sie nicht allzusehr gefärbt ist, zu 2 — 5 Tropfen in eine wässrige Brucinlösung (1 : 1000) gebracht werden, unter die man concentrirte reine Schwefelsäure schichtet (vide §. 15, 1). An der Berührungszone eintretende rothe Färbung zeigt Salpetersäure an. Sollte die Lösung zu diesem und dem Versuche mit Eisenvitriol zu dunkel gefärbt sein, so kann man sich mitunter dadurch helfen, dass man die mit Kali gesättigte Flüssigkeit nicht zur Trockne, sondern auf ein kleines Volum verdunstet, mit absolutem Alkohol den Salpeter präcipitirt und mit diesem, nachdem er getrocknet worden, den Versuch wiederholt. Empfindlichkeitsgrenze nach Nickolson bei 0,00001 Gramm im Liter Flüssigkeit.

5) Dem Brucin ähnlich wirkt eine Lösung von schwefelsaurem Anilin (dargestellt aus 10 Tropfen käuflichen Anilins und 50 CC. verdünnter Schwefelsäure). Man wendet auf 1 Volum der Anilinlösung, in der man einen Theil des Rückstandes gelöst hat, 2 Vol. conc. Schwefelsäure an. Chlorsäure wirkt (confr. §. 272) ähnlich.

6) Von der fraglichen Substanz kann man endlich noch einen Theil mit concentrirter Schwefelsäure mengen und mit etwas Indigosolution zum Kochen erhitzen. Indigo muss entfärbt werden[2]).

Alle diese Reactionen würden auch eintreten, falls statt der Salpetersäure salpetrige Säure vorhanden wäre. Diese aber bläuet auch den Jodkaliumkleister (§. 15, 1. c), was reine Salpetersäure oder ihre Salze nicht vermögen. Salpetrigsaure Salze geben mit löslichen Silbersalzen salpetrigsaures Silberoxyd, welches in kochendem Wasser ziemlich leicht

---

[1]) Zinkpulver mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen einer Platinchloridlösung übergossen, nachdem stürmische Gasentwickelung eingetreten, die Flüssigkeit abgegossen, das Zink behutsam mit destillirtem Wasser abgespült und sogleich feucht in die alkalische Flüssigkeit gebracht.

[2]) Sollte das Object auch nach geschehener Reinigung für die in 2, 4, 5 und 6 angegebenen Prüfungen zu dunkel sein, so genügen auch die in 1 und 3 beschriebenen Versuche, bei denen die färbenden Beimengungen nicht schaden.

löslich ist, beim Erkalten aber grösstentheils in weissen Krystallen sich ausscheidet. Salpetersaures Silberoxyd ist bekanntlich auch in der Kälte leicht löslich.

§. **563.** Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure kann nach dem im §. 562, 3 benutzten Principien ausgeführt werden. Man lässt am besten die durch Eindampfen mit überschüssigem Natron von Ammoniak befreite Substanz, nachdem sie wieder mit Wasser verdünnt und aufs Neue zur Syrupconsistenz verdunstet worden, eine Zeit lang mit Aluminiumpulver kalt im verschlossenen Gefässe stehen, versetzt dann mit Weingeist, destillirt und fängt das Destillat in Salzsäure auf. Letzteres später im Wasserbade unter Zusatz von Platinchlorid zur Trockne verdunstet, liefert Ammoniumplatinchlorid, welches mit Aetheralkohol auf ein tarirtes Filter gespült und ausgewaschen, bei 110^0 getrocknet und endlich gewogen wird (vergl. §. 24). 100 Theile des Doppelsalzes entsprechen 28,3 Theilen Salpetersäurehydrat.

§. **564.** Die in einem Objecte vorhandene freie Salpetersäure kann wie die Schwefelsäure ermittelt werden. Ein CC. der dort empfohlenen Normal-Aetznatronlösung entspricht 0,063 Grm. Salpetersäurehydrat.

§. **565.** Hat man aus dem wässrigen Auszuge nach Neutralisation mit Kali und Eindampfen durch absoluten Alkohol Salpeter fällen können, so möge man von diesem eine Probe als Corpus delicti einliefern.

§. **566.** Soll man einmal nachweisen, dass ein auf der Haut durch Salpetersäure entstandener Flecken wirklich von Salpetersäure herstamme, so kann man sich dabei an folgende Punkte halten. Zunächst lässt ein solcher Flecken sich nicht durch Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether oder Benzin entfernen. Auch mit Ammoniak oder Kali betupft wird es nicht schwinden, sondern dunkler orange, aber nicht roth wie Flecken von Chrysophansäure etc. werden. Namentlich tritt eine dunkelorange Färbung ein, wenn man mit einem Gemische von Kalihydrat- und Cyankaliumlösung befeuchtet, und die Stelle bei so hoher Temperatur, als sie ertragen werden kann, wiederum trocknen lässt. Eine Verwechslung mit Pikrinsäure und Styphninsäure, die ebenfalls thierische Substanzen intensiv gelb färben, könnte vorkommen. Jodflecken sind dunkler und entfärben sich beim Betupfen mit Kali.

§. **567.** **Salzsäure** (Chlorwasserstoffsäure, Acidum hydrochloratum s. muriaticum, Spiritus salis etc.) könnte auch einmal im Gaszustande in einer Luft vorkommen. In reichlicherer Menge eingeathmet, wirkt sie heftig auf die Schleimhäute der Respirationsorgane ein. Sie ist ausgezeichnet durch den weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, den sie mit einer Lösung von salpetersaurem Silber giebt. Derselbe ist in verdünnter Salpetersäure nicht, in Aetzammoniak- und Cyankaliumlösung, auch in Lösung von unterschwefligsaurem Natron leicht löslich. Am Lichte färbt er sich bläulich. Da viele organische Stoffe ebenfalls durch Silbersalpeter präcipitirt werden und zu Irrthümern Veranlassung bieten könnten,

so ist es wünschenswerth, die Salzsäure vorher von diesen möglichst zu befreien. Man kann dies theilweise dadurch erreichen, dass man das Object der Untersuchung bis zur Trockne destillirt und das Destillat (in dem allenfalls einige flüchtige Säuren — Ameisensäure — störend werden könnten) mit salpetersaurem Silber prüft. In diesem Falle würde nur noch die vorhandene freie Säure zur Nachweisung gelangen. Bei der Extraction mit Alkohol würde auch ein Theil der Salze in Lösung gehen. Ich würde für den Fall, dass sie benutzt werden sollte, empfehlen, den Auszug unter Zusatz von reinem Salpeter und reinem Aetzkali zu verdunsten, den Rückstand schwach zu glühen und die hier bleibende Masse unter Zusatz von etwas Salpetersäure in kochendem Wasser zu lösen, um dann die Fällung mit Silbersalpeter vorzunehmen. Hier sind die organischen Beimengungen beseitigt. Soll die Salzsäure in Gemeinschaft mit den Chloriden in einem wässrigen Auszuge bestimmt werden, so menge man diesen mit reinem kohlensaurem Natron, verdunste mit chlorfreiem Salpeter, verpuffe, löse den Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser und prüfe diese Lösung. Wegen der Gegenwart von Chloriden, die in den gewöhnlichen Untersuchungsobjecten nicht fehlen, muss, um zu sicheren Resultaten zu gelangen, die Menge des Chlorsilbers quantitativ bestimmt werden. Nur wenn ein Object (Magenwandung, Mageninhalt, Erbrochenes, Harn) verhältnissmässig viel mehr Chlor erkennen lässt, als es im normalen Zustande führt und wenn die übrigen pathologischen Veränderungen nicht fehlen, kann man mit einiger Sicherheit die Vergiftung mit Salzsäure als erwiesen betrachten (vergl. §. 31).

In Luftgemengen kann man die Salzsäure durch ihren charakteristischen Geruch und ihre saure Reaction auf feuchtes Lackmuspapier, ferner durch die Nebel, die ein mit Aetzammoniakflüssigkeit benetzter Glasstab in solchem Luftgemenge und dem käsigen Ueberzuge, welchen sie auf einem mit Silberlösung benetzten Glasstabe hervorruft, erkennen. Wird diese Luft durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so entsteht auch hier der käsige Niederschlag von Chlorsilber.

§. 568. Salzsäure und Chloride bringen auch in den Lösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und in nicht zu verdünnten Lösungen von essigsaurem Bleioxyd weisse Niederschläge hervor, von denen der Bleiniederschlag krystallinisch und in kochender Salzsäure löslich ist, beide aber in Ammoniak unlöslich sind.

Wird ein trockenes Chlorid mit saurem chromsaurem Kali innig gemengt, dann mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so entweichen gelbbraunrothe Dämpfe, welche in Wasser löslich sind und mit Ammoniak gelbe Lösung geben, in der Chromsäure nachgewiesen werden kann.

Chlorwasserstoff ist für gewöhnlich ein farbloses Gas, stechend sauer, von 1,2596 spec. Gew. Bei 0° und 26,2 Atmosph. Druck wird er flüssig. Wasser löst ihn sehr leicht (bei 0° etwa 500 Vol.), auch Alkohol löst leicht. Die Lösung in Alkohol wandelt sich allmählig in Aethylchlorid um. Die wässrigen Lösungen,

für gewöhnlich als „Salzsäure" bezeichnet, sind farblos (käufliche Salzsäure durch Eisenchlorid gelblich gefärbt), die concentrirteren Lösungen entlassen beim Stehen an der Luft weisse Nebel. Die offic. Salzsäure, die übrigens nicht der gesättigten Lösung entspricht, hat ein spec. Gew. = 1,12 und 24,5 % wasserfreien Chlorwasserstoff. Rohe Säure enthält bis 34 % (1,15—1,17 spec. Gew.). Beim Zusammenkommen mit den meisten Basen liefert Salzsäure Chloride, die fast durchgängig in Wasser leicht löslich sind (Ausnahmen die schon erwähnten Salze, das Quecksilberchlorür und die Verbindungen mit Blei und Silber). (Arsengehalt der käuflichen Salzsäure!)

§. **569.** Die quantitative Bestimmung der Salzsäure geschieht so, dass man den Silberniederschlag aus einer bekannten Menge des Objectes (vorher verpufft) auf einem tarirten Filter sammelt, auswäscht, bei 120° trocknet und wägt. 100 Theile desselben entsprechen 25,44 Theilen Salzsäure oder der ihr äquivalenten Menge Chlor.

§. **570.** Für die Ermittelung der noch vorhandenen freien Säure dienen dieselben Gesichtspunkte, wie für die der Schwefelsäure. Ein CC. der Normal-Natronlösung entspricht 0,0365 Grm. Salzsäure.

Phosphorsäure.

§. **571.** Für die concentrirte Phosphorsäure kann im Ganzen manches von dem für Schwefelsäure Gesagten gelten. Sie wirkt fast ebenso stark zerstörend auf die Schleimhäute, wird wie die Schwefelsäure sehr schnell resorbirt und findet sich wie diese an Basen gebunden im Harne wieder. Dabei ist aber auch für sie beachtenswerth, dass sie in verdünntem Zustande unschädlich[1]) und dass sie einen wesentlichen Bestandtheil des thierischen und pflanzlichen Körpers repräsentirt, der kaum irgend einem Theile desselben mangelt. Mag es deshalb möglich sein, dort, wo von der zur Vergiftung benutzten Masse ein Theil übrig geblieben ist, wo sofort ein Theil des Giftes ausgespieen oder erbrochen worden, mit einiger Sicherheit dasselbe zu constatiren, so wird man doch kaum zum gewünschten Ziele gelangen, wenn diese Objecte fehlen. Selbst im Harne müsste sich schon die Menge der Phosphorsäure sehr gehäuft haben, bevor man mit Sicherheit behaupten dürfte, dass sie die Vergiftung veranlasst habe.

§. **572.** Die Nachweisung der Phosphorsäure braucht ebenfalls nur versucht zu werden, wenn stark saure Reaction vorhanden ist. Die freie Säure lässt sich durch Digestion mit Wasser oder besser Alkohol dem Objecte entziehen. Ueber Bestimmung der Gesammtmenge der freien und gebundenen Phosphorsäure, namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen (und Thonerde) ist bereits beim Eisen (§. 483 und 487) und Aluminium (§. 504 und 509) das Erforderliche mitgetheilt. Man

---

[1]) Vergl. Hünefeld in Horn's Arch. f. med. Erf. 1830, p. 861. — Weigel in Caspar's Wochenschr. 1844, p. 455. — Wöhler und Frerichs in Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 45, p. 347. — Schuchardt in der Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 7, p. 235 und Person in Annal. d'Hygiène 1859, II. Sér. T. 12, p. 374.

würde das Object durch Verbrennen für sich oder mit Zusatz von Salpeter zerstören, aus dem Rückstande durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure die Phosphate ausziehen. Da in den meisten Fällen Eisen (und Thonerde) in geringer Menge vorhanden sein werden, so kann man aus dem Auszuge nach Zusatz von Weinsäure, durch Chlorammonium, schwefelsaure Magnesia und Ammoniak sogleich als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia präcipitiren. Wenn dieses Präcipitat zur quantitativen Bestimmung dienen soll, so muss es mit Ammoniakwasser (1 Theil officinelle Ammoniakflüssigkeit auf 3 Theile destillirtes Wasser) ausgewaschen, der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen werden. 100 Theile der nach dem Glühen hinterbleibenden phosphorsauren Magnesia entsprechen 63,96 Theilen Phosphorsäure. (Das Waschwasser kann später gemessen und für je 54 CC. 0,001 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia zugezählt werden.) Dass übrigens auch die Arsensäure mit Magnesiamixtur ähnlichen Niederschlag als Phosphorsäure giebt, ist schon früher besprochen worden (§. 361).

§. **573.** Der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia soll, wenn er aus nicht zu concentrirter Lösung gefallen ist, nach einigen Stunden körnig krystallinisch sein. Er muss sich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure wieder lösen. Solch eine (verdünnte) Lösung soll

1) mit molybdänsaurem Ammoniak nach einigem Erwärmen auf 40^0 einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak liefern, der in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist, aber nur dort Werth hat, wo man von der Abwesenheit von Kiesel- und Arsensäure überzeugt ist.

2) Dieselbe salz- oder salpetersaure Lösung mit so viel essigsaurem Natron, dass alle Salz- oder Salpetersäure an Natron gebunden wird, dann mit essigsaurem Uranoxyd und etwas concentrirter Lösung von essigsaurem Natron versetzt, im Wasserbade eine Zeit lang erwärmt, muss einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd geben.

3) Mit wenig Eisenchlorid (so viel, dass nur die zur Bildung von phosphorsaurem Eisenoxyd nöthige Menge vorhanden) darf in der essigsauren Lösung in der Kälte kein Niederschlag erfolgen, beim Kochen aber muss ein weisses oder gelbliches (nicht braunes) Präcipitat entstehen.

4) In der salpetersauren Lösung darf endlich, wenn man dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, erst dann ein gelber Niederschlag eintreten, wenn man mit Ammoniak genau neutralisirt hat. Dieser Niederschlag ist sowohl in überschüssigem Ammoniak, als in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Phosphorsäureanhydrid bildet eine feuerbeständige, schneeartige, in Wasser leicht lösliche, hygroskopische Masse, welche sich mit Wasser sogleich hydratisirt und deren Hydrat durch Erhitzen nicht wieder anhydrisch wird. Das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure besitzt die Consistenz eines dicklichen Syrups, es mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, seine Lösungen reagiren stark sauer. Durch stärkeres Eindampfen der wässrigen Lösungen gewinnt man das sogenannte „Acidum phosphoricum glaciale", eine

glasige Masse, die ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphorsäure (wechselnde Verhältnisse) darstellt.

§. 574. Auf die anderen Modificationen der Phosphorsäure (Pyro- und Metaphosphorsäure) brauchen wir hier nicht weiter einzugehen, da sie bei längerer Digestion mit wässrigen Flüssigkeiten beide in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt werden. In Bezug auf die Metaphosphorsäure will ich nur bemerken, dass sie in ihrer Wirkung auf Albuminate, welche letztere sie coagulirt, von den beiden anderen Modificationen abweicht und dass sie, wenn sie wirklich in den Darmtractus gelangt, wahrscheinlich energischer giftig wirkt, als diese.

Essigsäure.

§. 575. Essigsäure (Acidum aceticum, Acetum glaciale etc.) ist durch den charakteristischen Geruch, den sie im freien Zustande besitzt, leicht zu erkennen.

Im Thierkörper wird die Essigsäure ziemlich schnell zersetzt, ein Uebergang in den Harn findet nicht statt. Dagegen kann im Thierkörper Essigsäure vorübergehend als Zersetzungsprodukt auftreten. Es erschweren diese Umstände den chemischen Nachweis dieser Säure so bedeutend und es ist von pathologischen Veränderungen, die sie veranlasst, so wenig für sie speciell Charakteristisches bekannt (bei Anwendung sehr concentrirter Säure könnte allenfalls die gallertartige Erweichung der Wandungen des Magens und Oesophagus Beachtung finden), dass man vorläufig nur dann mit Sicherheit über ihre Gegenwart aussagen kann, wenn man sie im Ausgespieenen etc., oder in Ueberbleibseln der genommenen Speisen etc. in grosser Menge und in ziemlich concentrirtem Zustande darthun kann.

§. 576. Durch Destillation kann sie aus solchen Objecten, in denen sie frei vorhanden ist, leicht abgeschieden werden (§. 31). Erfolgt dieselbe unter Zusatz von etwas Schwefel- oder Phosphorsäure, so würde auch die bereits durch Basen neutralisirte Säure frei werden. Die Untersuchung auf Essigsäure kann mit der auf Alkohol, Aether, Nitrobenzin etc. vereinigt werden. Will man Destillation vermeiden, so ist ebenfalls die Extraction mit Alkohol zu empfehlen. Uebrigens kann man anfangs durch Digestion mit Alkohol die freie Säure, nebst einigen in Alkohol löslichen Salzen der Essigsäure (Kalisalz etc.) ausziehen und den Rückstand des neutralisirten und dann verdunsteten alkoholischen Auszuges, später der Destillation mit Phosphorsäure unterwerfen. Man würde dann die Säure reiner gewinnen.

§. 577. Die stärkste Essigsäure (Acid. acet. glaciale) ist bei gewöhnlicher Temperatur farblos, flüssig und erstarrt zwischen 0^0 und $+ 4^0$ zu krystallinischen Massen, welche erst bei $+ 17^0$ schmelzen. Sie siedet bei 120^0 und hat ein spec. Gewicht von 1,0531 (bei 17^0). Mit Wasser und Alkohol ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Beim Verdünnen mit Wasser steigt das spec. Gewicht bis 1,0728 (80 % Hydrat) und fällt auf Zusatz von mehr Wasser allmählig wieder. Essigsäure hat den bekannten charakteristischen Geruch und Geschmack, ihre

Lösungen reagiren sauer. Ihre Salze sind meistens in Wasser löslich, das Kalisalz auch in Alkohol sehr leicht löslich. Das Kalk-, Baryt-, Bleisalz geben, trocken destillirt, Aceton.

Reactionen:

1) Wird ein Theil des nach §. 576 erhaltenen Destillates mit etwas Eisenchlorid versetzt, so muss eine blutrothe Färbung in der Flüssigkeit eintreten, die auf Zusatz von einigen Tropfen Aetzammoniak (nur so viel, dass gerade das Chlor des Eisenchlorides dadurch gesättigt werden kann, aber freie Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt) noch intensiver wird. Beim Kochen letzterer Flüssigkeit, in der nur freie Essigsäure, aber keine freie Mineralsäure mehr vorhanden sein darf, scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat ab. Wird die kalte rothbraune Lösung des essigsauren Eisenoxydes mit Salpetersäure versetzt, so wird sie hellgelb.

2) Ein Theil des Destillates kann mit Natron genau gesättigt, dann getrocknet werden. Das so entstehende essigsaure Natron muss bei trockenem Erhitzen mit arseniger Säure Geruch nach Kakodyl liefern.

3) Ein anderer Theil des essigsauren Natrons, mit etwas Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, wird den charakteristischen Geruch des Essigäthers zeigen.

4) Das essigsäurehaltige Destillat darf mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, oder doch nur in sehr concentrirter Lösung perlmutterglänzende Krystalle geben. Beim Erhitzen mit dem Reagens darf keine Reduction zu Silber erfolgen (Unterschied von Ameisensäure).

5) Concentrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul muss glimmerartig krystallinischen Niederschlag liefern, der beim Erwärmen von abgeschiedenem Quecksilber grau wird.

§. 578. Die im Destillate vorhandene, oder durch Alkohol ausgezogene freie Essigsäure kann durch Titriren mit Natronlauge festgestellt werden. Jeder CC. der Normal-Natronlösung (§. 558) entspricht 0,06 Grm. Essigsäurehydrat.

Weinsäure und Citronensäure.

§. 579. Weinsäure (Weinsteinsäure, Acidum tartaricum, Sal essentiale tartari) wird ebenfalls grösstentheils im Thierkörper zersetzt; nur sehr geringe Mengen derselben hat man als weinsaures Salz im Harne wiedergefunden. Auch sie dürfte, wie früher gesagt, nur in sehr grossen Gaben tödliche Wirkungen haben, was in noch höherem Maasse von ihren sauren Salzen, namentlich dem sauren weinsauren Kali (Tartarus depuratus, Cremor tartari) gesagt werden kann. Es müsste auch bereits die Gegenwart sehr grosser Mengen der Säure, oder ihrer Salze, in einem Objecte dargethan werden, bevor man auf geschehene Vergiftung schliessen könnte. Kleine Mengen dieser, in den meisten Pflanzensäften vorkommenden, Säure oder ihrer Salze gelangen fast täglich in unsern Körper.

Auch für diese Säure gilt hinsichtlich der Chancen, die der Chemiker für ihre Nachweisung besitzt, das bei der Essigsäure Gesagte. Sie braucht ebenfalls nur aufgesucht zu werden, wenn schon anderweitige Anzeichen für einen Verbrauch grösserer Dosen vorliegen.

§. **580.** Die Abscheidung der Weinsäure ist insofern erschwert, als diese Säure zu den sogenannten nicht flüchtigen gehört. Will man sie aufsuchen, so muss das Object fast ausgetrocknet und dann mit starkem Weingeist (90 $^0/_0$ Tr.) ausgekocht werden. Der alkoholische Auszug wird durch Verdunstung auf $^1/_6$ Vol. gebracht, der Rückstand in 2 Theile getheilt, ein Theil mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, der zweite späterhin zugesetzt und die Flüssigkeit, nachdem ihr aufs Neue etwas absoluter Alkohol zugesetzt worden, mehrere Stunden an einen kalten Ort gestellt. Das saure Kalisalz der Weinsäure muss sich nach Verlauf dieser Zeit, da es in alkoholischen Flüssigkeiten sehr schwer löslich ist, als krystallinischer Niederschlag abgesetzt haben. Letzterer wird auf dem Filtrum gesammelt, mit Weingeist (von etwa 60 $^0/_0$) ausgewaschen.

§. **581.** Er kann theilweise als Corpus delicti aufbewahrt, theilweise zu folgenden Identitätsreactionen benutzt werden:

1) Ein Theil des sauren Kalisalzes erhitzt, liefert den Geruch des verbrannten Zuckers (Caramel). Es hinterbleibt ein Rückstand von kohlensaurem Kali.

2) Ein anderer Theil durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali (Ueberschuss zu vermeiden) in das leicht lösliche neutrale Kalisalz umgewandelt, muss Kalkwasser schon in der Kälte präcipitiren, ebenso in den Lösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum, essigsaurem Bleioxyd weisse Niederschläge hervorbringen. Der Niederschlag in Kalkwasser ist in Chlorammoniumsolution löslich, auch Essigsäure und verdünnte Alkalien lösen ihn; Gypslösung fällt Lösungen neutraler weinsaurer Salze nur allmählig.

3) Die nach 2. dargestellte Lösung des neutralen Kalisalzes wird auf Zusatz von Alkohol nicht getrübt. Giebt man aber Essigsäure hinzu, so entsteht bald ein krystallinischer Niederschlag von saurem Tartrat.

4) Saures chromsaures Kali wird durch Weinsäure schon in der Kälte allmählig zu grünem Chromoxydsalz reducirt. Salpetersaures Silberoxyd giebt weissen, beim Kochen schwarz werdenden Niederschlag. Goldchlorid wird in der Wärme reducirt.

Will man einen Theil der Weinsäure als solchen gewinnen, so zerlegt man das Kalksalz mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 Wasser), wobei aber Ueberschuss der letzteren zu vermeiden ist. Man fügt Alkohol zu, filtrirt den entstandenen Gyps ab und verdunstet das Filtrat zur Trockne (vergl. auch §. 586).

Weinsäure krystallisirt in farblosen rhombischen Krystallen ohne Krystallwasser. Sie ist in Wasser leicht löslich ($^1/_2$ Gewichtstheil kaltem, in kochendem noch leichter). Ihre wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer. Auch in Alkohol ist Weinsäure löslich, in Aether sehr schwer löslich. Dass sie aus

saurer, nicht aus alkalischer wässriger Lösung durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden kann, ist bereits bei den Alkaloiden erwähnt worden (§. 158). Bei 170 bis 180° schmilzt sie, giebt Wasser ab, welches aber später wieder aufgenommen wird, und wird zu Metaweinsäure. Bei stärkerem Erhitzen liefert sie eine Anzahl anderer Säuren und auch das sog. unlösliche Weinsäureanhydrid.

Mit den meisten Basen giebt Weinsäure neutrale und saure Salze. Wichtig ist das saure Kalisalz seiner Schwerlöslichkeit halber.

§. 582. Die oben beschriebene Abscheidungsmethode ist nur brauchbar, um die freie Säure aufzusuchen. Bei Vergiftungen mit Weinstein wäre zu versuchen, einen Theil des Salzes durch Abschlemmen zu gewinnen; will man es dem Objecte vollständig entziehen, so wird es am besten sein, mit Wasser unter Zusatz von Alkali zu extrahiren und aus dem etwas eingeengten Auszuge des neutralen Tartrates später durch Essigsäure wieder saures Kalisalz zu fällen.

Das saure Kalisalz krystallisirt in farblosen, harten, 2- und 2gliedrigen Krystallen. Es ist in 240 Theilen kaltem und 15 Theilen kochendem Wasser löslich.

Das neutrale Kalisalz (Kali tartaricum, Tartarus tartarisatus) wird in farblosen Krystallprismen gewonnen, die etwas hygroskopisch und im gleichen Gewichte kalten Wassers löslich sind. Seine Lösung schmeckt schwach salzig und reagirt neutral. Beim Glühen hinterlässt dieses und das vorige Salz kohlensaures Kali.

Weinsaures Natron-Kali (Seignettesalz, Tartarus natronatus, Natrokali tartaricum) krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Krystallen mit 4 At. Krystallwasser, die erst bei höherer Temperatur verwittern, bei 38° im Krystallwasser schmelzen. Beim Glühen hinterlässt es ein Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali. Es ist in 2 Theilen kaltem, in ½ Theil warmem Wasser löslich. Die Lösung schmeckt salzig und reagirt neutral.

Boraxweinstein (Tartarus boraxatus, Kali tartaricum boraxatum, Cremor tartari solubilis) ist farblos, amorph, hygroskopisch (der französische nicht), in Wasser leicht, in Weingeist nur theilweise löslich. Die wässrige Lösung schmeckt säuerlich und röthet Lackmus. Seine mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Fluorkalium versetzt; giebt einen Niederschlag von Weinstein, während sich in der überstehenden Flüssigkeit Borfluorkalium befindet.

Weinsaures Ammoniak-Kali (Tartarus ammoniatus) ist leicht löslich, wird beim Erwärmen leicht zersetzt, indem Ammoniak abdunstet und allmählig nur das saure Kalisalz hinterbleibt.

Von einigen anderen weinsauren Salzen ist schon früher gesprochen worden.

Die Traubensäure, ebenfalls in manchen sauren Pflanzensäften vorhanden, gleicht in den meisten Reactionen der Weinsäure, doch ist ihr Kalkwasserniederschlag in Chlorammoniumsolution unlöslich.

§. 583. Citronensäure (Acidum citricum) ist nach innerlichem Gebrauche noch nicht im Harne aufgefunden worden; im Uebrigen gilt für sie das von Weinsäure Gesagte. Auch sie ist in vielen sauren Pflanzensäften vorhanden.

§. 584. Ebenso ist auch sie eine der sogenannten nicht flüchtigen organischen Säuren. Ihre Abscheidung kann ebenfalls durch Extraction mit Weingeist erfolgen, doch kann man die weitere Reinigung nicht mit Hülfe des Kalisalzes bewerkstelligen. Es wird zur Anstellung der Reactionen, wenn wirklich eine Vergiftung mit dieser Säure vorliegt, bei der sie

immerhin in recht grossen Dosen angewendet sein muss, genügen, den alkoholischen Auszug zur Trockne zu bringen und die Citronensäure aus dem Rückstande durch Wasser auszuziehen.

§. **585.** Citronensäure krystallisirt in farblosen geraden rhombischen Prismen, die wahrscheinlich nur Decrepitationswasser enthalten. Sie löst sich in gleichen Gewichtstheilen kalten und in $^1/_2$ Gewichtstheil warmen Wassers. In Alkohol ist sie schwerer, in Aether leicht löslich. Ihr Verhalten gegen Amylalkohol gleicht dem der Weinsäure. Die wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer. Citronensäure schmilzt schon unter 100°; bei 175° geht sie in Aconitsäure über und diese bei höherer Temperatur in Citracon- und Itaconsäure.

Von den Salzen der Citronensäure sind die wichtigsten schon genannt.

Reactionen:

1) Ein Theil des filtrirten wässrigen Auszuges (§. 584) darf, mit so viel Kalkwasser versetzt, dass alkalische Reaction eintritt, in der Kälte nicht präcipitirt werden, wohl aber muss beim Kochen der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag entstehen. Letzterer ist in verdünnter Kalilauge und in Kupferchloridsolution löslich.

2) Chlorcalcium fällt nur in sehr concentrirten (vorher durch eine Base neutralisirten, aber nicht übersättigten) Lösungen. Der Niederschlag ist in Kalilauge löslich.

3) Ein anderer Theil wird aus mässig concentrirter Lösung durch essigsaures Bleioxyd weiss gefällt. Silbersalpeter bewirkt einen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag.

4) Schwefelsaures Kali bringt nicht, wie es in den Lösungen der freien Weinsäure geschieht, einen Niederschlag hervor.

§. **586.** Um freie Citronensäure, die man als Corpus delicti benutzen kann, zu erlangen, fälle man den ersten Auszug durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kalk, filtrire den citronensauren Kalk warm ab, zersetze ihn mit Schwefelsäure und verfahre im Uebrigen wie bei der Weinsäure (§. 581). Oder man fälle mit essigsaurem Bleioxyd, suspendire den genügend ausgewaschenen und noch feuchten Niederschlag in Wasser, leite Schwefelwasserstoff ein, bis alles Blei in Schwefelblei umgewandelt, filtrire dieses ab und verdunste das Filtrat. (Auch Weinsäure kann so isolirt werden.)

Oxalsäure.

§. **587.** Vergiftungen mit dieser Säure kommen häufiger vor, als solche mit den letztbesprochenen organischen Säuren. Es wirkt eben nicht nur die Säure selbst giftig, sondern auch ihre Salze theilen die schädlichen Eigenschaften derselben. Als eine Verbindung der Oxalsäure (Acidum oxalicum, Sauerkleesäure), die ihrer technischen Verwerthung halber einmal zu Vergiftungen Anlass geben könnte, ist hier das saure (und übersaure) Kalisalz zu nennen (Kali bioxalicum oder tetraoxalicum,

beide auch als Sauerkleesalz, Sal acetosellae, benutzt). (Blaue Tinte aus Berlinerblau und Oxalsäure; Gehalt der sogenannten Alizarintinte an Oxalsäure). Vergiftungen mit Oxalsäure selbst sind auch beim Menschen beobachtet worden, namentlich da die Säure wegen ihres Aussehens häufiger mit Bittersalz verwechselt und statt seiner als Medicament genommen worden.

§. **588.** Der Uebergang sowohl der Säure, als ihrer löslichen Salze ins Blut erfolgt sehr schnell. Eine theilweise Ausscheidung der Oxalsäure durch den Harn ist nachgewiesen[1]). Der Tod erfolgt durch Herzlähmung[2]). Bei Anwendung der Säure selbst tritt häufiger noch Gastroenteritis hinzu, die aber, da der Tod schnell erfolgt, selten zu bedeutender Höhe gesteigert ist. Auch Oxalsäure ist übrigens einer derjenigen Körper, die im thierischen Körper entstehen können (oxalsaurer Kalk im Harne, Maulbeersteine) und die wir mit der Nahrung (Sauerampfer etc.) in uns aufnehmen.

§. **589.** Zur Nachweisung der Oxalsäure extrahirt man ebenfalls einen Theil des Objectes (Speisereste, Erbrochenes, Mageninhalt, Harn, allenfalls Blut und blutreiche Organe), nachdem es im Wasserbade ausgetrocknet worden[3]), mit kochendem Alkohol, dem man aber etwas Salzsäure zusetzt. Die Extraction kann 1—2 mal mit neuen Mengen Alkohol wiederholt werden. (Der unlösliche Rückstand wird, um auch noch vorhandenes saures oxalsaures Kali, welches in Alkohol unlöslich ist, zu gewinnen, später mit Wasser ausgekocht.) Die filtrirten Alkoholauszüge werden durch Destillation im Wasserbade zur Trockne gebracht, der trockne Rückstand in Wasser aufgenommen. Auch hier schreibt Roussin Behandlung mit Chinin vor (§. 554) und später Zersetzung durch Kalksalze. Aus dem Kalkoxalat macht er die Säure durch Schwefelsäure frei.

§. **590.** Die filtrirte wässrige Lösung dient zu folgenden Reactionen:

1) Mit Ammoniak genau neutralisirt, giebt sie auf Zusatz von Chlorcalcium einen weissen, pulverförmigen, in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag, der aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak wieder gefällt wird. Dieser Niederschlag abfiltrirt und bei Luftabschluss schwach geglüht, muss, ohne sich zu schwärzen, in kohlensauren Kalk verwandelt werden. Kalkwasser (Unterschied von Citronen-

---

[1]) Vergl. Buchheim: „Ueber den Uebergang einiger organ. Säuren in den Harn.“ Arch. f. phys. Heilk. 1857, p. 127.

[2]) Wenn Onsum die Wirkung auf die Entstehung unlöslichen oxalsauren Kalkes im Blute und Verstopfung der feinen Lungencapillaren zurückführen will (Virchow's Archiv, Bd. 28, p. 233), so wird dem von Cyon (Archiv für Anatomie und Physiologie, Jahrg. 1866, p. 196) widersprochen. Vergiftung am Menschen v. N. Repert. f. Pharm., Bd. 17, p. 380. — Wenn Tardieu-Roussin behaupten, dass sich die Vergift. mit Sauerkleesalz der Kaliumintoxication anschliesst, so muss ich ihnen dafür die Verantwortung überlassen.

[3]) Man kann die Untersuchung mit dem Destillationsrückstande vornehmen, der früher zur Prüfung auf Alkohol, ätherische Oele etc. gedient hat.

säure) und Gypswasser (Unterschied von Weinsäure) werden durch freie Oxalsäure gefällt. Diese Niederschläge, sowie der durch Chlorcalcium entstandene, sind in Chlorammonium unlöslich.

2) Salpetersaures Silberoxyd fällt weissen Niederschlag, in Salpetersäure leicht löslich. Derselbe bräunt oder schwärzt sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit nicht, wohl aber explodirt er, wenn er im trockenen Zustande erhitzt wird.

3) Aus einer Lösung von Goldchlorid fällt Oxalsäure beim Kochen metallisches Gold in gelbrothen Flittern.

4) Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird bei Gegenwart von etwas reiner verdünnter Schwefelsäure durch Kochen mit Oxalsäure entfärbt.

5) In einer Lösung von neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxyd bringt Oxalsäure weisse Niederschläge ihres Bleisalzes hervor. Dieselben können zur Reindarstellung der Oxalsäure dienen. Man suspendirt sie, nachdem sie völlig ausgewaschen worden, in Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Nach einigem Stehen in verschlossenem Gefässe wird das entstandene Schwefelblei abfiltrirt, die wässrige Lösung der Oxalsäure im Wasserbade verdunstet. So dargestellt, muss die Oxalsäure als farblose oder schwach gefärbte Krystallmasse des monoklinoëdrischen Systems zurückbleiben, die in Wasser und in Alkohol löslich ist und deren Lösungen Lackmus stark röthen. Werden die lufttrocknen Krystalle für sich erwärmt, so zerfallen sie theilweise zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, theilweise verflüchtigen sie sich unzersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfallen sie geradeaus in die obengenannten Zersetzungsprodukte. Oxalsäure kann durch Aether und Amylalkohol aus ihren (sauren) wässrigen Lösungen ausgeschüttelt werden.

§. **591.** Als Corpus delicti reicht man bei einer Vergiftung mit Oxalsäure einen Theil des Kalkniederschlages ein, oder falls die Reinigung der Säure selbst gelungen sein sollte, einen Theil dieser.

§. **592.** Die quantitative Bestimmung der Oxalsäure geschieht dadurch, dass man den aus einer gewogenen Menge, wie oben gezeigt, dargestellten oxalsauren Kalk abfiltrirt, trocknet, und nachdem das Filter für sich verbrannt worden, mit der Filterasche gelinde glüht. Aus der erhaltenen Menge von kohlensaurem Kalk berechnet man die Quantität der Oxalsäure. 100 Theile desselben entsprechen 90 Theilen wasserfreien Oxalsäurehydrates, oder 126 krystallisirter Oxalsäure. Da bei etwas zu starkem Glühen leicht ein Theil der Kohlensäure entweicht, so thut man besser, nach starkem Glühen auf dem Gebläse als Aetzkalk zu wägen. 100 Theile desselben entsprechen 160,7 Theilen Oxalsäurehydrates, oder 225 Theilen krystallisirter Säure.

Mekonsäure.

§. **593.** Ueber die Wirkungen der Mekonsäure sind noch keine Erfahrungen gesammelt; Vergiftungen mit Mekonsäure sind nicht beob-

achtet. Was ihre Aufnahme hier veranlasst, ist das Vorkommen der Säure im Opium und der Umstand, dass uns dort, wo Opiumalkaloide nachgewiesen worden, die geschehene Nachweisung der Mekonsäure gestattet, mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine Vergiftung mit Opium oder einem pharmaceutischen Präparate aus demselben (Extractum, Acetum, Tinctura Opii etc.) zu schliessen.

§. 594. Auch bei der Untersuchung auf diese Säure ist es zweckmässig, mit salzsäurehaltigem Alkohol das Object (kalt) zu extrahiren, so wie dies bei der Oxalsäure besprochen worden. Die alkoholischen Auszüge werden im Wasserbade destillirt, bis etwa $^1/_6$ der Flüssigkeitsmenge zurückgeblieben, abgekühlt, filtrirt, das Filtrat im Wasserbade vollständig zur Trockne verdunstet (um alle flüchtigen Säuren, die etwa noch vorhanden sein könnten, namentlich Essigsäure und Ameisensäure, fortzuschaffen). Der trockne Rückstand wird in siedendem Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat kann durch Schütteln mit Benzin von manchen färbenden Stoffen befreit werden (Mekonsäure geht nicht in letztere Flüssigkeit über). Die wässrige Flüssigkeit wird später zum Sieden erhitzt und mit Magnesia neutralisirt, die kochend-heiss filtrirte Flüssigkeit, wenn nöthig, auf ein kleines Volum verdunstet.

§. 595. Nach dem Erkalten muss diese Lösung der mekonsauren Magnesia durch Eisenchlorid intensiv blutroth gefärbt werden. Die Färbung darf weder auf Zusatz von Salzsäure, noch beim Erhitzen schwinden (Unterschied von Essigsäure). Auch beim Zusatz von Goldchlorid darf sie nicht aufgehoben werden (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure). Dagegen lässt Zinnchlorür, weil es das Eisenoxyd in Oxydul reducirt, die Färbung schwinden, die auf Zusatz von salpetriger Säure sogleich wieder hervortritt. Durch Bleizucker wird die Mekonsäure weiss gefällt, durch salpetersaures Silberoxyd weiss, letzterer Niederschlag wird beim Erwärmen gelb. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt weiss, salpetersaures Quecksilberoxyd gelblich. Falls beim Verdunsten des Salzsäure-Auszuges die Mekonsäure zu Comensäure verwandelt sein sollte, so hindert diese den Eintritt der wichtigsten Reaction mit Eisenoxydsalzen nicht. Wollte man versuchen, einen Theil der Mekonsäure unzersetzt zu gewinnen, etwa um dieselbe als Corpus delicti zu benutzen, so kann man das Object mit Wasser unter Zusatz von nicht mehr Salzsäure, als gerade zu saurer Reaction der Flüssigkeit hinreicht, kalt ausziehen. Aus dem sauren wässrigen Auszuge kann ein Theil der Mekonsäure durch Ausschütteln mit Amylalkohol gewonnen werden (§. 247). Der Amylalkoholauszug muss mit reinem Wasser gewaschen, dann verdunstet werden. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser ausgezogen, welches Mekonsäure löst, der filtrirte Auszug wieder im Wasserbade verdunstet. Der so gewonnene Rückstand kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Vergl. Tidy in der Med. Times. Jahrg. 1868, Mai 6.

Mekonsäure krystallisirt in farblosen Krystallschuppen mit drei Atomen Krystallwasser, die sie bei 100° abgiebt; bei 150° schmilzt sie. Sie ist in

kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich. Alkohol löst leicht, Aether schwer.

In Leichen bleibt Mekonsäure nur kurze Zeit unzersetzt.

Trinitrophenylsäure.

§. 596. Diese (auch unter dem Namen der Trinitrocarbolsäure, Pikrinsalpetersäure, Pikrinsäure, Kohlenstickstoffsäure, des Welter'schen oder Indigo-Bitters) namentlich in der Färberei benutzte Substanz ist hie und da zum Färben von Confituren[1]), ihres bitteren Geschmacks halber aber auch als Zusatz zum Biere verwendet worden[2]). Zu medicinischen Zwecken ist namentlich das Kalisalz (Kali pikronitricum) versucht worden.

Die Pikrinsäure verbreitet sich, innerlich angewendet, sehr bald durch den Körper, was aus der intensiv gelben, scheinbar icterischen Färbung, welche sich auf der Körperoberfläche zeigt, und einer gleichen Färbung, welche man am Muskelfleische beobachtet, hervorgeht. Dass es sich hier in der That um Ablagerung von Pikrinsäure und nicht um Vorhandensein von Gallenbestandtheilen handelt, lässt sich chemisch darthun. Auch der Darmtractus zeigt überall, wohin das Gift gelangte, die gelbe Färbung. Nur wo diese Färbung vorhanden, hat man Veranlassung, auf Pikrinsäure zu untersuchen. Es gelingt sowohl aus dem Magen, als aus dem oberen Theile des Darmes, aus der Leber und dem Blute (Lunge, Herz) das Gift wieder zu gewinnen. Auch im Harne, der vor dem Tode entleert war und oft sehr dunkel gefärbt erscheint, lässt es sich darthun. Ueberhaupt hat Erb nachgewiesen, dass bei Anwendung nicht tödlicher Dosen der grössere Theil des Giftes wieder durch den Harn aus dem Körper fortgeschafft werde. Bei Anwendung tödlicher Dosen findet eine Zerstörung der rothen Blutkörperchen statt.

§. 597. Um Pikrinsäure in Körpertheilen aufzusuchen, verfahre ich so, dass ich das Object, wenn nöthig zerkleinert, mit salzsäurehaltigem Weingeist auskoche. Die Lösung wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, filtrirt und mit wenig Salzsäure versetzt. In diese Lösung gelegte weisse Wolle nimmt nach kurzer Zeit eine schöne gelbe Farbe an, die durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernt werden kann, namentlich wenn man während der Einwirkung auf 60—80° erwärmt. Auch wo man Bier auf eine Vergiftung mit Pikrinsäure untersuchen will, empfiehlt sich der eben bezeichnete Weg. Man thut hier am besten, das Bier zuerst zu

---

[1]) Eine Warnung der preussischen Regierung vor solcher Benutzung der Säure siehe „Berliner klinische Wochenschrift" 1865, Nr. 37, p. 378.

[2]) Ueber Vergiftungsversuche mit dieser Substanz an Thieren siehe Rapp und Föhr: Dissert. de effectibus ven. mat. amar. Weltheri — Tübingen 1827. — Ueber medicinische Anwendung vergl. Erb: „Die Pikrinsäure", Würzburg. Stahel, 1864. Ferner Rulle: „Ein Beitr. z. Kenntniss einiger Bandwurmmittel". Dissert. Dorpat 1867.

dicker Syrupsconsistenz zu verdunsten und den Rückstand in 4—5 Vol. starken Alkohols (90—94 %) zu giessen, welchen man mit Schwefelsäure angesäuert hat. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie etwa 24 Stunden einer niedrigen Temperatur ausgesetzt worden, filtrirt, vom Filtrate der Alkohol abgedunstet, im Uebrigen aber, wie oben gesagt, verfahren. Nach Brunner[1] thut man dann wohl, die in Wasser ausgewaschene Wolle mit Ammoniak zu digeriren, bis dieses den Farbstoff wieder ausgezogen hat, die ammoniakalische Lösung aber in Porzellanschälchen zu erwärmen und zuletzt unter Zusatz von Cyankalium auszutrocknen. Es gelang ihm durch die so entstehende Isopurpursäure 1 Milligr. Pikrinsäure in einem Schoppen Bier nachzuweisen.

Beim Schütteln einer mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung der Pikrinsäure mit Aether, Petroleumäther, Benzin, Chloroform, wird ein Theil der Säure an letztere Flüssigkeiten abgegeben (§. 161. III), doch will es nicht gelingen, so das ganze Quantum der Säure fortzunehmen (§. 332). Am leichtesten gelingt es mit Amylalkohol, die Pikrinsäure auszuschütteln. Man hat demnach bei der Untersuchung auf Alkaloide Grund, auf Gegenwart von Pikrinsäure Rücksicht zu nehmen. Es ist dabei zu beachten, dass Lösungen dieser Säure in Petroleumäther, Benzin und Chloroform fast farblos sind, und dass erst nach dem Verdunsten der Rückstand derselben die gelbe Farbe der Pikrinsäure deutlich zeigt. Die Lösungen in Amylalkohol und Aether sind gelb gefärbt. Wollte man durch Ausschütteln mit Amylalkohol die Pikrinsäure einer Flüssigkeit entziehen (auch das geschieht am besten in einer mit Alkohol behandelt gewesenen Portion), so muss man die wässrige Lösung vorher mit Schwefelsäure stark ansäuern, da nur dann vollständiger Uebergang in Amylalkohol erfolgt. Auch darf man den gewonnenen Amylalkoholauszug nicht mit reinem Wasser waschen, da dieses die Pikrinsäure wiederum dem Amylalkohol entzieht. Will man auswaschen, so darf das nur mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschehen. Oder man dürfte doch nur kurze Zeit mit reinem Wasser in Berührung lassen, was dann geschehen muss, wenn man das nach dem Verdunsten des Amylalkohols bleibende Residuum als Corpus delicti benutzen will. Hat man nicht mit reinem Wasser gewaschen, so bleibt im Amylalkohol Schwefelsäure gelöst, die beim Verdunsten concentrirter wird und nachtheilig wirken kann. Aus ammoniakalischer oder freies Kali haltender wässriger Lösung entzieht Amylalkohol kleine Mengen des betreffenden Salzes (vergl. §. 287).

§. **598.** Gelingt es, durch mehrmaliges Umkrystallisiren abwechselnd aus Alkohol und Wasser die Säure zu reinigen, so ist für sie die gelbe Farbe, die krystallinische Structur (2 und 2gliedr.), die Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, Leichtlöslichkeit in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether beachtenswerth. Diese Lösungen (namentlich die wässrigen) zeigen die gelbe Farbe intensiver als die krystallisirte Säure; sie schmecken sehr bitter. Auch in Schwefelsäure löst sich die Säure beim Erwärmen und fällt beim Verdünnen mit Wasser theil-

---

[1]) Arch. f. Pharm. Bd. 2, p. 343 (1873).

weise wieder aus dieser Lösung. Beim vorsichtigen Erhitzen im Glasröhrchen schmilzt Pikrinsäure anfangs, verdunstet dann mit gelbem, höchst bitterem Rauch und condensirt sich an den kälteren Theilen der Röhre wiederum theilweise krystallinisch. Bei zu schnellem Erhitzen verpufft sie. Das Kalisalz ist in Wasser schwer löslich, gelb, krystallinisch.

Reactionen:

1) Eine wässrige Lösung der Pikrinsäure mit Cyankalium und Kali (oder Ammon) versetzt und schwach erwärmt, wird intensiv blutroth. Statt des Cyankaliums kann auch Schwefelkalium benutzt werden. Die Empfindlichkeit reicht bis zu $^1/_{4000}$ Verdünnung[1]). Traubenzucker mit verdünnter Kali- oder Natronlauge erwärmt und dann mit Pikrinsäure versetzt, liefert ebenfalls sofort tief blutrothe Färbung[2]).

2) Ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol wird durch Pikrinsäure grün gefällt (noch bei $^1/_{5000}$ Verdünnung). Die Krystalle wirken stark auf polarisirtes Licht.

§. **599.** Von der Chrysophansäure unterscheidet sich die Pikrinsäure durch ihre leichtere Löslichkeit im Wasser durch bedeutend grössere Bitterkeit und durch die schön purpurrothe Farbe, welche erstere bei Behandlung mit Ammoniak, Alkalihydraten oder kohlensauren Salzen der Alkalien annimmt. Die Chrysophansäure wird spurweise durch Petroleumäther, etwas leichter durch Benzin und Chloroform aus saurer Lösung ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph oder undeutlich krystallisirt (Unterschied vom Aloëtin, vergl. §. 331).

§. **600.** Die Oxypikrinsäure oder Styphninsäure wird der mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung nach leichter als Pikrinsäure durch Amylalkohol entzogen, ebenso geht sie aus solcher in Chloroform, Benzin und (schwieriger) in Petroleumäther über. Während die Lösung in Amylalkohol wie die wässrige gelb ist, sind diejenigen in Chloroform, Benzin und Petroleumäther farblos. Styphninsäure krystallisirt in sechsseitigen Säulen. Sie verpufft noch leichter beim Erhitzen als die Pikrinsäure. Durch Cyankalium wird sie in kalihaltiger Lösung nicht gebräunt, durch ammoniakalische Kupferlösung nicht gefällt (§. 288).

Chrysamminsäure, die in ihrem Aeussern ebenfalls Aehnlichkeit mit der Pikrinsäure zeigt, ist in kochendem Wasser mit rother Farbe löslich. Die Färbung bleibt auf Zusatz von Kalilauge, geht aber auf Zusatz von etwas Schwefelsäure in Gelb über. Der angesäuerten wässrigen Lösung wird Chrysamminsäure durch Amylalkohol, Chloroform, Benzin entzogen, nicht durch Petroleumäther. Die so gewonnenen Lösungen in Amylalkohol, Chloroform, Benzin sind gelb. Diese Färbung verwandelt sich beim Schütteln der Amylalkohollösung mit reinem Wasser in Roth. Um den Lösungen in Chloroform und Benzin die rothe Farbe zu geben,

---

[1]) Vergl. Carey Lea im Sillim. Am. Jour. (II.) 32, No. 95, p. 180, auch in Fresenius, „Zeitschr. f. anal. Chem." Bd. 1, p. 485.

[2]) Vergl. Braun in Fresenius, „Zeitschr. f. anal. Chem." Bd. IV, p. 185.

muss man mit sehr verdünnter Kalilauge schütteln. Dieselben geben beim Schütteln mit solcher Kalilösung die Säure an diese ab. In kochender verdünnter Schwefelsäure löst sich die Chrysamminsäure mit brauner Farbe. Wasser fällt aus der erkalteten Flüssigkeit ein grünes Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst, indem eine partielle Zersetzung stattfindet, bei der ein violettes Pulver abgeschieden wird. Kochen der Säure mit mässig concentrirter Kalilauge giebt schwarzbraune Lösung. Durch Schwefelammonium wird die Chrysamminsäure violett gefärbt, welche Färbung beim Erhitzen in indigblau übergeht. Zinnchlorür färbt nach einiger Zeit ebenfalls violett, beim Erhitzen auch indigblau. In den Lösungen ihrer Salze bringt Chlorbaryum zinnoberrothen, Chlorcalcium dunkelrothen, Zinkvitriol purpurdunkelrothen, salpetersaures Silberoxyd dunkelvioletten Niederschlag hervor. Mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, wird die (verdünnte) Lösung der Chrysamminsäure braun (§. 161. IV und §. 287).

Gerbsäuren und verwandte Körper.

§. **601.** Auch diese chemischen Verbindungen interessiren uns wie so viele andere deshalb, weil ein Uebermaass derselben im Körper zu sehr ernstlichen Störungen Anlass bieten kann, sodann weil sie als Medicament und namentlich als Antidot gegen gewisse andere Gifte gereicht und so in das später zu unserer Untersuchung kommende Object kommen können. Im Namen Gerbsäuren liegt bereits die charakteristische Eigenschaft angedeutet, die der Mehrzahl der hier abzuhandelnden Stoffe eigenthümlich ist. Sie zeichnen sich aus durch bedeutende Verwandtschaft zu den wesentlichen Bestandtheilen thierischer Gewebe, zum Eiweiss, Leim etc., und die Verbindungen, welche sie bei Einwirkung auf Haut mit diesen geben, bieten den ersten Anstoss zum Uebergang dieser Letzteren in Leder. Im Uebrigen sind die verschiedenen Gerbsäuren, die rein oder in Form der sie führenden Pflanzentheile in der Praxis benutzt werden, verschieden zusammengesetzt und es hat sogar, abgesehen von diesen praktischen und von physiologischen Analogien, wenigstens bisher, an genügenden Grundlagen gefehlt, um sie chemisch als zusammengehörig aufzufassen. Allenfalls dürfte man hervorheben, dass der grössere Theil der in der Praxis benutzten Gerbsäuren Glycoside sind. Wir benennen die verschiedenen Gerbsäuren nach ihrer Abstammung und haben als besonders wichtige Repräsentanten dieser Klasse von Körpern hier zu nennen: die Gerbsäure der türkischen und chinesischen Galläpfel und die von ihr sehr wenig verschiedenen Säuren aus dem Sumach, den Myrobalanen, der Dividivi und der Bablah, ferner diejenigen der Fichten-, Eichen-, Ulmen-, Weiden- und anderer, besonders beim Gerben benutzter, Rinden, die nicht glycosidische Kaffee- und Catechu-Gerbsäure und die in den als Medicament mitunter benutzten Droguen, der Kino, Ratanhia, Tormentillwurzel, Granatrinde, Rhabarber etc. vorkommende.

§. **602.** Wenn solche Gerbsäuren in grösserer Menge in den Darm gelangten, so werden sie hier, namentlich örtlich, durch Coagulation der Albuminate etc. wirken und das wird dann alle die Störungen zur Folge haben, welche aus einen solchen Eingriffe in die Zusammensetzung der Gewebe resultiren. Man wird hier auch hoffen können, bei tödlichem Ausgange bereits bei der Autopsie die Symptome einer solchen Affection darthun zu können. Bei äusserlicher Application der Gerbsäuren wird es nicht leicht zu einer Allgemeinvergiftung kommen, schon deshalb, weil sie als colloidale Körper nicht, oder doch erst nach geschehener Zersetzung, resorbirt werden.

Einer Zersetzung unterliegen die Gerbsäuren allerdings ziemlich schnell, namentlich wenn sie sich im Darmtractus befinden. Nicht selten werden dabei Umsetzungsprodukte gebildet, die krystallinisch und resorbirbar sind (Gallussäure etc.) und von denen ein Theil selbst wieder im Harne aus dem Körper ausgeschieden wird. Immerhin wird sich aber bei wirklich tödlichem Ausgange einer Gerbsäurevergiftung hoffen lassen, dass sich ein Theil des Giftes unzersetzt, oder doch in Verbindungsformen erhalten hat, aus denen man es leicht wieder abscheiden kann.

§. **603.** Bei der Abscheidung aus Körpertheilen, Erbrochenem etc. benutzt man die Löslichkeit in Aetheralkohol, welcher letztere selbst aus dem Leder die Gerbsäure wieder extrahirt. Das Object wird möglichst vollständig ausgetrocknet und dann mit der bezeichneten Flüssigkeit ausgezogen. Der nach etwa 24stündiger Maceration erlangte Auszug wird nach dem Filtriren der Destillation und der Rückstand einer Behandlung mit Wasser unterworfen, bei der Fette etc. ungelöst bleiben, während die Gerbsäuren in Lösung gehen. Ist die Wasserlösung nicht zu dunkel gefärbt, so kann man diese benutzen, um direkt eine Reaction mit Eisenoxyduloxydlösung vorzunehmen, die bekanntlich bei allen Gerbsäuren entweder tiefblauschwarze oder dunkelgrüne Färbungen hervorruft. Sollte der Wasserauszug sehr dunkel gefärbt sein, so würde man zum Zweck weiterer Reinigung zunächst die Gerbsäure mit Bleiacetat fällen können und aus dem gut ausgewaschenen Bleiniederschlage die Gerbsäure durch Schwefelwasserstoff wiederum frei machen. Indessen würde ich doch zu letzterem, da es nicht ohne Verlust ausführbar ist, nur dann greifen, wenn das dringend geboten erscheint. Dass man, falls die Bleibehandlung vorgenommen, vor Anstellung der Identitätsreactionen den in der Lösung vorhandenen Schwefelwasserstoffüberschuss vollständig beseitigen muss, brauche ich wohl kaum noch hervorzuheben.

§. **604.** In der Reaction gegen Eisensalze stimmen nicht nur die Gerbsäuren untereinander überein, sondern dieselbe wird auch getheilt von einer Anzahl anderer Substanzen, denen die Fähigkeit zu gerben abgeht. Ich erwähne als solche namentlich die Gallus- und Pyrogallussäure, von denen erstere als Begleiter der Galläpfelgerbsäure und ihrer nächstverwandten sich in der Natur fertig findet, auch durch Fäulniss, durch Einflüsse des Thierkörpers und Einwirkung von verdünnten Säuren aus

ihr hervorgeht und von denen letztere, ein weiteres Zersetzungsprodukt der Gallussäure, neuerdings als Mittel zum Haarefärben, in der Photographie etc. gebraucht wird[1]). Gallussäure wird auch mitunter als Medicament innerlich verwendet. Wenn die obenerwähnten Säuren in derselben Weise gewonnen werden können, wie die Gerbsäure, so kann man zu ihrer weiteren Abscheidung aus der wässrigen Flüssigkeit mit Aether ausschütteln. Letzterer lässt die Gerbsäuren in der Lösung und nimmt Gallus- und Pyrogallussäure auf, die er bei freiwilligem Verdunsten krystallinisch hinterlässt.

Zu weiterem Unterschiede zwischen diesen und den Gerbsäuren dient das Verhalten gegen Leimlösung, in der alle Gerbsäuren Niederschläge erzeugen, Gallus- und Pyrogallussäure nicht.

§. 605. Von anderen Reactionen, durch welche sich die Gerbsäuren auszeichnen, nenne ich:

1) Ihr Vermögen aus alkalischer Kupferlösung beim Erwärmen Kupferoxydul abzuscheiden.

2) Aus Silbernitrat- und Goldchloridlösungen beim Erhitzen Silber und Gold zu reduciren.

3) Mit Blei- und Kupferacetat, desgl. mit vielen Alkaloiden amorphe Niederschläge zu geben (Kaffeegerbsäure fällt Alkaloide nicht).

4) Durch Zinnchlorür gefällt zu werden.

5) Auch durch Brechweinstein werden die meisten Gerbsäuren in ihren wässrigen Lösungen gefällt (Rhabarbergerbsäure nicht).

§. 606. Die Gallussäure theilt mit den Gerbsäuren die Eigenschaft Eisenoxyduloxydsalze zu bläuen und mit Alkalien bei Gegenwart von Sauerstoff sich zu färben; mit letzteren sieht man oft gelbe, grüne, bläuliche, endlich aber stets braune Färbung eintreten. Mit Kupfer- und Bleiacetat giebt sie gleichfalls Niederschläge, ebenso reducirt sie allmählig Silber- und Goldsalze. Als wesentlicher Unterschied bleibt, wie gesagt, die Krystallinität und die Unfähigkeit Leim aus seinen Lösungen zu fällen.

§. 607. Pyrogallussäure stimmt gleichfalls in den meisten Eigenschaften mit der vorigen überein, nur übt sie die Reductionen noch energischer aus als diese. Sie fällt z. B. aus Quecksilberoxydulsalzen sogleich metallisches Quecksilber und Eisenoxydsulfat reducirt sie auch in alkoholischer Lösung schnell zu Oxydulsalz, welches sich krystallinisch ausscheidet. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie braune Flecken.

---

[1]) Ueber Wirkungen der Gallus- und Pyrogallussäure ist nachzulesen Personne in d. Compt. rend. T. 69, p. 14 und Jüdell in Hoppe-Seyler's med. chem. Untersuch. H. 3, p. 422 (1867), sowie Jüdell „Ueber das Verh. der Gallus- und Pyrogallussäure im Organismus". Göttingen 1869.

Alphabetisches Register.


WELLCOME
LIBRARY
INSTITUTE

Berichtigungen.

Ausser einigen als solche leicht erkennbaren Druckfehlern sind folgende zu verbessern:

Seite 9 Z. 12 von unten lies umgehen statt umgeben.
„ 31 „ 25 von oben lies enthaltendes statt enthaltenes.
„ 32 „ 11 von oben lies ihre statt ihn.
„ 54 „ 7 von oben lies der statt das.
„ 75 „ 15 von unten ist „zu“ zu streichen.
„ 120 „ 15 von oben lies CC. statt C.
„ 134 „ 31 von oben lies hellgelb statt hellgeb.
„ 152 „ 12 von oben lies des statt der.
„ 177 „ 6 von oben lies Benzins statt Cinchonins.
„ 177 „ 10 von unten lies Hintergrund statt Hindergrund.
„ 188 „ 19 von unten lies officinelle statt officielle.
„ 194 „ 13 von unten lies Mörser statt Möser.
„ 200 „ 12 von unten lies von statt vor.
„ 209 „ 19 von unten lies Veratrum statt Veratrin.
„ 227 „ 18 von oben lies präcipitirt statt präcipirt.
„ 260 „ 6 von unten lies temporaria statt temporaia.
„ 268 „ 4 von unten lies Ausschütteln statt Ausschüttel.
„ 272 „ 8 von oben lies officin. statt offenen.
„ 306 „ 7 von unten lies vom statt von.
„ 417 „ 2 von unten lies theilweise statt theitweise.
